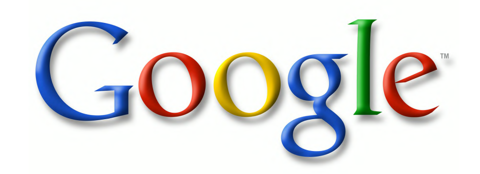


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

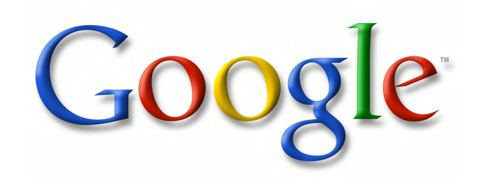
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`


NYPL RESEARCH LIBRARIES
3433 06274238 6


PAA

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1872.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXVII.

PARIS,
LIBRAIRIE DE G. MASSON,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1872

11176

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE [1];

PAR M. AUGUSTE HOUZEAU.

HISTORIQUE.

La première indication de la présence de l'ozone dans l'air est due à M. Schœnbein. C'est en observant la coloration bleue que son papier ioduro-amidonné prenait parfois dans la ville de Bâle, qu'il se crut autorisé à admettre l'existence partielle de l'ozone atmosphérique.

Si son réactif n'eût été impressionnable que par l'oxygène actif, cette observation aurait eu la valeur d'une preuve scientifique; mais comme le firent remarquer avec raison tous les chimistes, cette altération du papier à base d'iodure de potassium et d'amidon ne pouvait, en aucune façon, faire accepter dans l'air la présence de l'ozone, puisqu'une infinité d'autres agents, tels que le chlore, le brome, l'iode, les composés nitreux, la vapeur d'eau oxygénée, certaines essences, etc., possèdent cette faculté au même degré, et que, d'ailleurs, la présence dans l'atmosphère de plusieurs d'entre eux est acceptée aujourd'hui les composés nitreux d'après Cavendish, l'iode d'après M. Chatin, certaines essences d'après M. Cloëz.

---

(1) Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans les séances des 11 janvier 1858, 3 avril 1860, 22 avril et 20 mai 1861, 2 mai 1864, 17 avril, 3 juillet et 18 décembre 1865, 26 février 1866, 17 février 1868 e 11 mars 1872.

Malgré ces objections fondamentales, le savant professeur de Bâle n'en persista pas moins à proposer son papier pour mesurer même les variations que l'ozone atmosphérique pouvait subir.

A cet effet, il publia, sous le titre d'ozonomètre, une échelle à tons dégradés composée de dix nuances, depuis le blanc pur ou zéro (la couleur normale du papier avant l'action de l'ozone) jusqu'au bleu noir n° 10. Chacun de ces chiffres ou numéros d'ordre a reçu le nom de degré.

Plus tard MM. Salleron et Berigny, en dédoublant les nuances de cet ozonomètre, portèrent à vingt le nombre de degrés.

J'ai montré dans un Mémoire spécial [1] le peu de crédit qu'il fallait accorder aux indications du papier ioduro-amidonné, demeuré toujours insuffisant aussi bien pour qualifier l'ozone que pour le mesurer.

Il était difficile d'accepter une semblable méthode ozonométrique, qui ne repose en définitive sur aucun principe scientifique même apparent.

Les numéros d'ordre dits degrés ozonométriques n'expriment ni des unités de poids, ni des unités de volume, ni des unités de longueur, et ils ne peuvent avoir entre eux aucun rapport connu. On ne sait pas, et l'on ne saura peut-être jamais, si la quantité d'ozone, d'iode, de chlore, de composés nitreux, etc., qui communique à l'ozonomètre la teinte n° 19, par exemple, est double, triple ou même décuple de la quantité du même agent qui colore l'instrument selon les n°s 12, 16, 18, etc. Et cependant les observateurs qui opérèrent avec cet instrument n'hésitèrent pas à comparer ensemble leurs résultats numériques et à en prendre des moyennes.

Il est avéré d'ailleurs que la même quantité d'ozone

---

(1) A. HOUZEAU, *Nouvelle Méthode pour reconnaître et doser l'ozone* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII.)

impressionne fort diversement le papier réactif suivant que cet ozone est sec, peu humide, ou très-humide.

Quoi qu'il en soit, c'est en exposant librement à l'air, à l'abri du soleil et de la pluie, pendant douze ou vingt-quatre heures, une bandelette de papier ioduro-amidonné, et en notant le degré de coloration prise, que se sont accomplies, depuis plus de vingt-cinq ans, dans les observatoires ou chez les particuliers, les observations dites ozonométriques.

Parmi les hommes qui se sont livrés avec le plus de soin à ces sortes d'études, on doit citer : MM. Wolf, à Berne (1845), Bœkel, à Strasbourg (1853), Grellois, à Constantinople (1855), Cook, à Bombay, Indes, (1863 et 1864), et surtout M. Bérigny, à Versailles (1855-1870), dont l'assiduité jusqu'à ce jour ne s'est pas un instant ralentie.

L'incrédulité générale des chimistes à l'égard de l'existence de l'ozone dans l'atmosphère, justifiée, il faut bien le reconnaître, autant par l'insuffisance notoire des arguments de M. Schœnbein, que par les résultats météorologiques souvent contradictoires des observateurs qui viennent d'être cités, m'a fait reprendre l'étude de cette question aussi délicate que compliquée. Mais comme tout ce qui touche à la constitution de l'atmosphère présente un grand intérêt par les conséquences qui peuvent en découler un jour pour l'hygiène publique, l'importance du problème devait au moins, en cas d'insuccès, plaider en faveur des efforts accomplis pour le résoudre.

Avant de rechercher dans quelles conditions météorologiques l'ozone augmente ou diminue, il fallait d'abord, à l'aide d'expériences rationnelles et exactes, prouver son existence ou démontrer la nature du principe ou des principes avec lesquels il avait pu être confondu ; de là deux parties distinctes dans l'étude de la question : la partie chimique et la partie météorologique.

§ I. — Partie chimique.

A la place du papier ioduro-amidonné, je substitue le papier de tournesol rouge vineux stable mi-ioduré, c'est-à-dire une bandelette de papier de tournesol très-sensible, dont la moitié ou une partie est imprégnée d'une dissolution au centième d'iodure de potassium neutre. Ce papier prend seulement dans sa partie iodurée une forte coloration bleue, au contact de l'ozone. Au lieu d'être produite, comme dans le réactif de M. Schœnbein, par le déplacement de l'iode, ce changement de teinte est le résultat de l'oxydation du potassium. C'est la potasse formée qui ramène au bleu le tournesol. La partie qui n'est pas iodurée sert de témoin pour révéler dans l'air la présence accidentelle des vapeurs acides ou alcalines (ammoniaque libre ou carbonatée, etc.). Sous l'influence de ces dernières, le réactif vineux bleuit dans toute son étendue : la confusion n'est donc pas possible. De plus, tandis que le chlore, le brome, etc., colorent, à la manière de l'ozone, le papier ioduro-amidonné en mettant l'iode en liberté, ils ne peuvent bleuir le tournesol mi-ioduré, puisque les chlorure et bromure de potassium sont neutres.

Pouvoir oxydant de l'air normal.

Donc l'altération de mon papier par l'air de la campagne fournit toujours la preuve d'un phénomène d'oxydation. C'est là un premier fait indiscutable.

La question était de savoir si cette oxydation avait pour cause l'action de l'ozone (oxygène odorant) ou celle de l'oxygène ordinaire libre (l'oxygène de Priestley), ou de ce même oxygène libre rendu actif par la présence provoquante d'un acide, ou enfin l'action d'un corps oxygéné instable comme le peroxyde d'hydrogène.

M. Cloez nous a montré que de l'air imprégné de 0,00005

de son volume d'hypoazotide simulait sur mon papier les caractères de l'ozone. Il en est de même de la vapeur d'eau oxygénée.

A priori, et surtout aussi par voie expérimentale, l'objection de l'influence possible de l'oxygène ordinaire, dont 21 parties sont mélangées à 79 d'azote pour constituer l'air, doit être écartée, puisqu'un papier vineux mi-ioduré suspendu plusieurs jours dans un flacon d'oxygène pur ou d'air humide ne prend aucune coloration. Il en est de même quand on ajoute à l'air un centième d'acide carbonique pur.

On ne peut donc pas admettre davantage que la coloration de mon papier soit due à l'intervention de vapeurs acides prédisposant l'oxygène libre à décomposer l'iodure. Le tournesol vineux mi-ioduré bleuit dans l'air de la campagne alors que sa partie témoin ne rougit pas, ou qu'un papier de tournesol bleu très-sensible n'accuse aucune acidité. Bien au contraire, à Paris (quartier du Temple) où l'air est acide, mon papier ne bleuit pas, ou ne bleuit que rarement.

Reste donc l'objection relative à l'influence possible des composés nitreux et de la vapeur d'eau oxygénée. J'ai consacré à son examen deux Mémoires spéciaux (1865 et 1868) auxquels je renvoie pour les détails [1].

J'en rappellerai seulement ici les conclusions.

Les composés nitreux ne sont pas la cause de l'altération que l'air de la campagne fait subir au papier de tournesol vineux mi-ioduré :

1° Parce que deux papiers dont l'un sensible et l'autre peu sensible ont, en vingt-quatre heures, fortement bleui

---

(1) A. Houzeau, *Sur les composés nitreux et sur l'eau oxygénée considérés comme n'étant pas la cause des altérations que l'air atmosphérique fait subir aux papiers de tournesol vineux mi-ioduré, employés comme réactifs de l'ozone* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII et XIV).

dans l'air de la campagne par un temps d'orage, alors que des mouchoirs imprégnés de bicarbonate de soude n'ont, pendant la même exposition, absorbé *aucune trace* de composés nitreux;

2° Parce que ces mêmes mouchoirs alcalinisés, exposés vingt-quatre heures dans une chambre de cristal dont l'air avait été rendu artificiellement nitreux à la dose de 0,00005 en volume, avaient absorbé une proportion de composés nitreux représentée par $1^{mg}189$ d'acide nitrique (AzO^5) et pouvant décolorer $4^{cc},9$ d'une liqueur d'indigo titrée, alors que cet air nitreux artificiel n'avait pu que bleuir le papier vineux mi-ioduré SENSIBLE, *sans altérer le même papier* PEU SENSIBLE, exposés pendant le même temps que les mouchoirs.

La coloration bleue du papier mi-ioduré *peu sensible* dans le premier cas (air orageux de la campagne) et sa non-altération dans le deuxième cas (air nitreux artificiel), où cependant les mouchoirs s'étaient imprégnés de quantités appréciables d'acide nitreux, prouvent surabondamment que le principe actif de l'air de la campagne n'est pas un composé nitreux.

Serait-ce de la vapeur d'eau oxygénée? Pas davantage.

En effet, 1° si l'on expose à l'air libre de la campagne, et toujours à l'abri du soleil et de la pluie, deux papiers mi-iodurés à sensibilité fort différente, et qu'on suspende dans ce même air un vase rempli de glace destiné à condenser la rosée et avec elle le peroxyde d'hydrogène, on constate qu'après vingt-quatre heures lesdits papiers ont fortement bleui dans leur partie iodurée, tandis que la rosée recueillie (360 centimètres cubes), examinée suivant ma méthode qui permet de reconnaître dans l'eau $\frac{1}{25000000}$ en poids de peroxyde d'hydrogène [1], ne contient pas la plus

(1) A. HOUZEAU, *Méthode pour doser et rechercher de petites quantités d'eau oxygénée* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII).

petite trace d'eau oxygénée. On y reconnaît, au contraire, cette dernière quand on en met.

2° Si dans un vase de cristal d'une capacité de 16 litres et demi, et dont le couvercle est remplacé par un entonnoir rempli de glace, on rend l'air artificiellement actif en y volatilisant au maximum $0^{mg},094$ ou $0^{mg},122$ de peroxyde d'hydrogène (HO^2), on constate que cette dose de vapeur oxygénée, qui est suffisante pour bleuir les papiers mi-iodurés sensibles, n'a aucune action, du moins apparente, sur les mêmes papiers peu sensibles. Et cependant la rosée qui s'est condensée sur l'entonnoir refroidi accuse, d'une façon très-nette et directement, la présence de l'eau oxygénée, soit avec le chloroforme et l'iodure de potassium, soit avec l'acide chromique et l'éther.

Donc, si dans le premier cas (condensation de l'humidité de l'air de la campagne) la rosée ne contenait pas de peroxyde d'hydrogène, alors même que les papiers *peu sensibles* avaient bleui, c'est-à-dire qu'ils avaient été impressionnés par une plus haute dose du principe actif, c'est que ce principe n'est pas de la vapeur d'eau oxygénée.

A mon avis, ces conclusions sont rigoureuses et à l'abri même des perfectionnements qui pourront être apportés un jour aux méthodes déjà si sensibles pour rechercher les composés nitreux et l'eau oxygénée. Ayant rendu avant tout, dans chaque série, mes expériences comparables entre elles, leurs résultats le sont aussi et conserveront toujours leur valeur scientifique.

Il ne faudrait pas se hâter davantage de croire que les faits divers qui viennent d'être exposés prouvent l'absence absolue de la vapeur d'eau oxygénée ou des composés nitreux dans l'atmosphère. Telle n'est pas mon opinion : ils ne démontrent que l'absence de ces principes à la dose où ils cessent d'être reconnus par mes méthodes. Je ne certifie qu'une chose, c'est que si ces principes existent en réalité dans l'air atmosphérique, ils ne s'y rencontrent qu'en

quantités infiniment faibles et inappréciables à mes réactifs déjà très-sensibles. En un mot, ce qui me paraît définitivement acquis, c'est que, dans le lieu où j'ai opéré, la vapeur d'eau oxygénée, pas plus que les composés nitreux, n'a été la cause des altérations que l'air de la campagne a fait subir aux papiers de tournesol vineux mi-iodurés, employés comme réactifs de l'ozone [1].

A côté de ces objections principales maintenant résolues, il en a été fait quelques autres qui nécessitent également une réponse.

C'est ainsi que M. Fremy, qui n'a cessé de porter le plus bienveillant intérêt à mes travaux, a cru devoir douter un moment de la présence de l'ozone dans l'air, parce qu'ayant fait passer, sur une lame d'argent, un courant d'air qui impressionnait les papiers ozonométriques, il retrouva intact le métal, bien qu'on n'ignore pas qu'il brunit assez rapidement au contact de l'ozone [1].

---

[1] Depuis la publication de ces faits, il a paru dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII (1869), une Note de M. Struve, affirmant la présence de l'eau oxygénée dans la neige tombée en Amérique.

Ayant répété les expériences de l'auteur sur la neige tombée à Rouen à diverses reprises pendant l'hiver de 1869 à 1870, et même ayant appliqué sur ces eaux de neige ma méthode si sensible pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, je suis arrivé, sans exception, à des résultats négatifs, c'est-à-dire contraires à ceux de M. Struve (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*; 1870).

Enfin, de leur côté, M. Schœnbein et M. Andrews sont arrivés par des moyens différents à des conclusions confirmatives des miennes relativement à la présence, au moins partielle, de l'ozone dans l'air.

Le premier fait usage d'un papier imprégné de protoxyde de thallium qui parfois brunit à l'air en se peroxydant, ce que ne sauraient produire ni l'eau oxygénée ni les composés nitreux.

Le second constate que l'air qui bleuit les papiers ozonométriques perd cette propriété quand on le fait passer à travers un tube suffisamment chauffé, tandis que de l'air rendu artificiellement actif par des traces de chlore, de brome, etc., conserve son activité malgré l'action de la chaleur.

[1] Fremy, *Observations relatives aux incertitudes de l'ozonométrie atmosphérique* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 939; 1865).

L'observation du savant académicien est exacte, mais elle ne saurait prouver l'absence de l'ozone dans le cas précité, attendu que l'argent est un réactif très-peu sensible comparativement aux papiers iodurés. Une lame de ce métal brunit dans un litre d'oxygène humide qui contient $0^{gr},010$ d'ozone et ne subit aucune altération dans 50 litres d'oxygène qui renferment la même proportion d'ozone, alors que l'odorat et les papiers ne cessent dans les deux cas d'accuser la présence de l'ozone (1).

Il en est de même de l'objection relative à l'influence des miasmes ou des poussières organiques que l'air transporte presque toujours et qui pouvant, selon toute probabilité, détruire l'ozone, doivent en empêcher l'existence dans l'atmosphère. Il suffirait que la production de l'ozone atmosphérique fût incessante (et nous verrons plus loin qu'il en est probablement ainsi) pour que cette objection, tout hypothétique, perdît sa raison d'être. Ne sait-on pas d'ailleurs que l'acide carbonique existe normalement dans l'air, bien qu'il soit à chaque instant détruit par les plantes?

La possibilité de l'influence même du papier jouant le rôle de support sur l'altération de l'iodure de potassium au contact de l'air de la campagne ne saurait davantage être admise puisque, le support restant le même, on voit, par exemple, les papiers ozonométriques suspendus à une fenêtre demeurer intacts dans l'air intérieur, quoique humide, d'un appartement clos et inhabité, et bleuir fortement, pendant le même temps, à l'air extérieur demeuré calme. Donc il y a dans cet air extérieur un principe qui manque soit en nature, soit en proportion dans l'air de l'appartement.

Ainsi, malgré l'exactitude des faits sur lesquels ont été

(1) A. HOUZEAU, *Remarques sur l'ozone atmosphérique* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 113; 1865).

étayées la plupart des objections faites contre l'existence de l'ozone dans l'atmosphère, un esprit non prévenu doit maintenant reconnaître que ces faits ne peuvent s'appliquer aux conditions naturelles dans lesquelles j'ai observé la conversion de l'iodure de potassium en oxyde de potassium et dont l'emploi de mon papier fournit la preuve aussi simple que pratique.

Odeur de l'air normal.

Mais là ne se bornent pas seulement les arguments que nous invoquons à l'appui de la présence de l'ozone dans l'air. L'ozone, on le sait, est doué d'une odeur caractéristique. Or un odorat exercé peut reconnaître aisément dans l'air de la campagne, c'est-à-dire dans l'air normal, cette odeur de l'ozone. Si elle paraît nulle au plus grand nombre, cela dépend de l'habitude qu'on a prise de la percevoir tous les jours. On sait avec quelle facilité on perd la sensation d'un parfum qu'on respire longtemps. Il est aisé cependant de signaler les conditions les plus favorables pour constater l'odeur ozonée de l'atmosphère. Il suffira à un observateur, après s'être familiarisé avec l'odeur de l'ozone dilué, de passer vingt-quatre ou quarante-huit heures à la campagne, surtout par un temps de neige, et de respirer le matin, immédiatement au sortir du lit, l'air qui lui arrivera du dehors à travers un trou fait à l'une des vitres de la croisée de sa chambre. Plus l'air de l'appartement aura été vicié pendant la nuit par le nombre des habitants, plus le contraste entre l'odeur de cet air et celle de l'air extérieur sera frappant. L'observation, à la rigueur, peut être faite également à la ville, si l'on habite une maison située dans un quartier propre et bien aéré.

C'est en vain qu'on m'objectera peut-être que cette odeur ozonée perçue dans ces conditions est une pure illusion des sens, un simple effet physiologique produit sur notre

organe olfactif par le passage d'un milieu dans un autre. En effet, si en quittant la chambre où l'on a séjourné un ou deux jours consécutifs on se rend directement dans un vaste appartement y attenant, clos, inhabité, et à la même température, ou à peu près, que l'air extérieur, jamais on ne percevra la même odeur d'ozone. Elle est inhérente à l'air normal de nos climats, tel qu'il circule librement dans les plaines ou sur le sommet des montagnes, et cet air ne la possède que parce qu'il contient de l'ozone (¹).

La perception de cette odeur de l'air n'est pas davantage un privilége qui m'est exclusif. Sur ma demande plusieurs personnes, entièrement désintéressées dans la question, m'ont affirmé l'avoir reconnue comme moi dans l'air et dans les circonstances les plus variées. Enfin MM. Chevreul, Boussingault et Wurtz m'ont autorisé à publier qu'eux aussi avaient nettement perçu cette odeur dans l'air, à Villejuif, au Liebfrauenberg (Bas-Rhin) et à Saint-Germain.

Mes observations personnelles me permettent encore d'être moins circonspect et d'annoncer qu'il m'est arrivé plus d'une fois, en longeant la lisière d'un bois, de reconnaître, par l'odorat, des zones atmosphériques plus ozonées les unes que les autres, exactement d'ailleurs comme on distingue, dans des circonstances analogues et par la seule impression des sens, des couches d'air à température fort différente.

Il m'a paru possible cependant de soumettre jusqu'à un certain point au contrôle de l'expérience, cette appréciation de la présence de l'ozone dans l'atmosphère par l'odeur même de l'air.

(¹) On constate également cette odeur à la surface des grandes nappes d'eau (fleuves, lacs). L'eau elle-même en paraît imprégné. Le fait est qu'en faisant passer dans l'eau un courant d'ozone il s'en dissout assez pour communiquer momentanément au liquide l'odeur et la saveur de l'ozone très-dilué.

J'ai fait voir en 1855 avec quelle facilité l'ozone pénétrait les corps poreux, comme la flanelle et autres tissus, en leur communiquant son odeur. Or, si l'on prend deux couvertures de laine de même dimension, de même nature et également inodores et qu'on les expose pendant douze heures, l'une à l'air de la campagne, l'autre à l'air d'un appartement clos et inhabité, on constatera nettement que, tandis que cette dernière est demeurée inodore, la première au contraire répand une odeur qui a la plus grande analogie avec celle de l'ozone très-dilué. Il est même possible qu'on trouve là l'explication d'un fait bien connu des personnes de bureau : c'est l'odeur particulière qu'apportent avec eux les visiteurs qui viennent directement du dehors.

Ainsi l'air normal a une odeur qui est celle de l'ozone, et il bleuit le tournesol vineux mi-ioduré en oxydant le potassium, caractère qui appartient également à l'ozone. Cependant, dans l'ordre de sensibilité de ces deux caractères, c'est l'odeur qui doit être placée en première ligne : le papier réactif ne décèle pas toujours l'ozône dans des atmosphères diluées et neutres, où l'odorat le reconnaît instantanément et avec certitude.

Propriétés décolorantes de l'air normal.

Mais ce ne sont pas là les seules propriétés qu'on puisse constater sur l'air de la campagne.

Cet air, comme je l'ai maintes fois publié, est doué de facultés décolorantes prononcées. Des papiers de tournesol bleu ou rouge exposés à la campagne, à l'abri de la pluie, de la rosée et du soleil, blanchissent rapidement. On peut même obtenir ainsi *à froid* des incinérations de matières organiques presque aussi complètes qu'en les faisant passer à la moufle chauffée au rouge. Or l'ozone est également un décolorant énergique. J'ajouterai encore qu'une

série d'expériences comparatives, faites à la campagne simultanément avec des papiers de tournesol bleu très-sensible, m'ont montré que le pouvoir décolorant de l'air vis-à-vis des papiers bleus, qui dans aucun cas n'ont rougi, était toujours en rapport avec son activité chimique manifestée sur les papiers mi-iodurés. Ces faits ont été plus tard confirmés par M. James Pouchet, ingénieur de la compagnie de l'isthme de Suez, qui, sur ma demande, a bien voulu se livrer à des observations semblables sur l'air de la mer. J'en présente plus loin les résultats.

Propriétés désinfectantes de l'air normal.

L'air de la campagne possède en outre des propriétés désinfectantes incontestables.

Des serviettes et des draps de lit retirés d'un coffre au linge sale, qu'on suspend ensuite dans l'air qui se montre actif aux papiers mi-iodurés, perdent avec assez de rapidité la plus grande partie de leur odeur *sui generis*. Rien de semblable ne s'observe dans le même temps avec l'air inactif ou l'oxygène ordinaire. Or, on sait aussi que l'ozone est un désinfectant au même titre que le chlore (1).

En résumé, on voit par ce qui précède que plusieurs caractères physiques et chimiques concourent pour prouver l'analogie de propriétés qui existe entre l'air de la campagne et l'ozone et pour établir que c'est bien à ce dernier agent que l'atmosphère emprunte son activité chimique signalée par l'emploi des papiers de tournesol vineux mi-ioduré (2).

(1) J'ai déjà appelé l'attention, dans mon premier Mémoire publié en 1855 (*Recherches sur l'oxygène naissant*), sur la concordance des propriétés de l'ozone et du chlore dans un grand nombre de réactions chimiques. Le plus souvent, quand il décompose l'eau, le chlore se comporte comme un producteur d'ozone.

(2) Depuis la publication de ces résultats, de nouveaux faits, tirés de la

§ II. — PARTIE MÉTÉOROLOGIQUE.

Les ravages occasionnés par certaines épidémies et les affections qui semblent être le triste privilége de quelques localités ont depuis longtemps fait supposer que l'air pouvait, dans certains cas, servir de véhicule à des principes insalubres et acquérir ainsi momentanément et à des époques éloignées des propriétés malfaisantes qu'on ne lui reconnaît pas à l'état ordinaire. Les observations consignées dans ce Mémoire montrent que cette mobilité dans les propriétés de l'air que les hommes respirent est bien plus fréquente qu'on ne se l'imagine, et qu'au lieu d'être une exception elle constitue pour ainsi dire le caractère normal de l'atmosphère.

Ainsi, quand on expose le même jour et à la même heure au contact de l'air, mais à l'abri du soleil et de la pluie, des papiers de tournesol bleu sensible de même dimension, on observe en général que ces papiers se sont complétement décolorés après trois ou quatre jours d'exposition dans l'air de la campagne, tandis qu'ils n'ont subi, pendant le même temps, aucune décoloration ou qu'une décoloration très-imparfaite de la part de l'air de la ville.

---

synthèse de l'ozone par *l'électrisation obscure de* L'AIR, sont venus leur prêter une nouvelle garantie d'exactitude (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 620, et t. LXX, p. 1286).

Ainsi :

1° Déductions analytiques concluant à la présence de l'ozone dans l'atmosphère ;

2° Expériences synthétiques convertissant aisément l'air en ozone, à l'aide de décharges électriques obscures analogues à celles qui s'accomplissent dans la région des nuages, et peut-être même à la surface de la terre ;

3° Observations météorologiques (qu'on trouvera plus loin) montrant la relation évidente qui existe entre l'apparition de l'ozone et les grandes perturbations de l'atmosphère, telles que tempêtes, ouragans :

Tel est, en somme, l'ensemble des faits variés et concordants entre eux qui milite de plus en plus en faveur de l'existence de l'ozone atmosphérique.

(Observations faites comparativement le 3 août 1856 à Paris et à Montmorency, et le 3 septembre 1857 à Paris et à Nanteau, dans le parc de M. le comte de La Tour du Pin.)

Les mêmes effets se reproduisent quand on opère dans deux stations situées sensiblement sur la même ligne horizontale et distantes l'une de l'autre d'un ou deux kilomètres seulement, ou quand on expérimente aux extrémités d'une même ligne verticale. J'ai pu apprécier ces différentes qualités de l'air, sur les deux faces opposées d'une maison construite au milieu d'une prairie sans arbres.

Cette variabilité dans les propriétés chimiques de l'atmosphère se trouve encore confirmée par d'autres caractères.

Si l'action décolorante de l'air est principalement moins intense dans les villes qu'en rase campagne, sa faculté de rougir d'une manière stable le tournesol bleu sensible semble suivre une marche inverse. Les papiers bleus exposés à l'air libre et de manière à ne recevoir ni la pluie ni la lumière solaire prennent en effet bien plus promptement et bien plus souvent une teinte rouge persistante à la ville qu'à la campagne. En 1856, à Paris, ce phénomène était pour ainsi dire normal dans certaines rues qui avoisinent le Conservatoire des Arts et Métiers, et à Rouen, on l'observe dans les quartiers les plus éloignés des usines, ceux qui sont le plus près des coteaux couverts de verdure en été. Il est vrai que les vents dominants viennent de la ville et qu'ils peuvent ainsi se charger des produits de la combustion des foyers. Ces papiers ainsi rougis conservent leur teinte quand on les soumet au vide de la machine pneumatique, ou quand on les chauffe à 100 degrés dans un tube [1].

---

[1] *Voir* à ce sujet le § II, intitulé : Contradiction entre l'hypothèse des composés nitreux dans l'air et les observations météorologiques de mon Mémoire inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII.

On le voit, cette variabilité dans les propriétés chimiques de l'air est tellement grande en certains points de l'atmosphère, que deux observateurs qui, sans se connaître, viendraient à se communiquer leurs résultats, pourraient croire sincèrement avoir opéré sur deux milieux gazeux tout dissemblables.

L'étude de l'atmosphère faite exclusivement avec mon papier de tournesol rouge vineux, stable et mi-ioduré, en confirmant cette mobilité dans les effets chimiques de l'air, va nous révéler d'autres résultats non moins nouveaux et nous en signaler la cause.

Mode d'emploi du papier vineux mi-ioduré (1).

La manière d'employer le papier vineux mi-ioduré (violet rouge, 2e ton, d'après M. Chevreul) est des plus

---

(1) On le prépare en plongeant en une seule fois une bande de papier non collé (papier de Berzélius) dans une dissolution de tournesol *rouge vineux stable* (*), et assez concentrée pour contenir par centimètre cube environ $0^{gr},012$ d'extrait desséché à 100 degrés.

Le papier une fois sec est ensuite imprégné, dans le quart de son étendue, d'une dissolution d'iodure de potassium neutre au $\frac{1}{100}$ (**).

On doit le conserver à l'abri du soleil dans un flacon bien bouché, car les alcalis, les acides, les émanations chlorées, etc., l'altèrent rapidement.

Cependant, j'ai eu l'occasion d'observer que des papiers qui ne possédaient plus la fraîcheur de leur teinte primitive, par suite d'une exposition assez prolongée et accidentelle à la vive lumière, n'avaient point perdu de leur sensibilité à l'égard de l'ozone atmosphérique.

Ces papiers prennent une teinte bleue éphémère au contact de $0^{mg},0002$ ou $0^{mg},0003$ d'ozone (c'est la limite de leur sensibilité). Ils s'altèrent rapidement encore dans l'air humide quand on y a ajouté $\frac{1}{281000}$ de son poids d'ozone sec.

(*) On constate que la décoction de tournesol qui a été faiblement acidulée par l'acide sulfurique étendu est devenue *rouge vineux stable* quand une goutte étendue sur une plaque de porcelaine vernie, demeure *rouge vineux* après la dessiccation à l'air libre. Aussi longtemps que cette gouttelette repasse au bleu en se desséchant, aussi longtemps il sera nécessaire d'ajouter de l'acide au tournesol.

(**) L'iodure de potassium neutre s'obtient en saturant par l'acide chlorhydrique le carbonate de potasse que renferme l'iodure du commerce. En évaporant ensuite jusqu'à siccité et au bain-marie la dissolution, on chasse l'excès d'acide ajouté et la totalité de l'iode précipité. Après pulvérisation, l'iodure est blanc et neutre.

simples. Elle consiste à exposer à l'air libre pendant douze ou vingt-quatre heures une bandelette de ce papier suspendue sous une assiette creuse renversée, destinée à la préserver de la pluie et du soleil. Cette assiette est percée à son centre d'un trou à travers lequel passe une corde qui est retenue par un nœud à un disque de liége faisant office de tête et sur lequel repose en réalité l'assiette; l'autre bout de la corde sert à fixer le système protecteur à l'endroit qu'on le juge le plus convenable et qui, en général, doit être choisi au nord dans un lieu bien découvert.

La bandelette de papier se pique avec une épingle verticalement sur le disque de liége et en ayant soin que la partie iodurée, c'est-à-dire la plus courte, regarde le sol.

L'exposition à l'air étant terminée, on note *de suite* la couleur prise par le papier *qui, dans aucun cas, ne doit être mis dans l'eau,* pour développer davantage la teinte obtenue.

La coloration observée s'inscrit dans les termes suivants: rose, qui signifie absence relative d'ozone et qu'on peut remplacer par un simple trait: —; bleu faible (qui correspond à $0^{mg},00025$ d'ozone fixé); bleu très-bleu, qui indiquent des proportions croissantes d'ozone.

Ces teintes, n'étant pas stables (1), doivent être inscrites immédiatement après l'observation.

Dans aucun cas, un papier qui a subi une exposition de plusieurs heures à l'air libre ne doit être employé de nouveau alors même qu'il n'aurait pas bleui.

Quand le réactif n'a pris qu'une teinte violacée, il est utile, avant de la noter, de la comparer à la couleur normale d'un papier qui n'a pas été exposé, attendu qu'il arrive assez souvent que la partie *non iodurée* du papier

(1) Un semblable papier qu'on bleuit faiblement avec une goutte d'une dissolution très-diluée de carbonate de soude pur (la goutte du poids de $0^{gr},05$ renferme $0^{mg},002$ NaO), redevient également rouge avec rapidité.

mis en observation) s'est faiblement décolorée sans que la partie imprégnée d'iodure ait subi un sembable commencement de décoloration. Il résulte de là une apparence de couleur violette ou violacée, contre laquelle il faut être en garde.

La sensibilité du tournesol vineux mi-iodure à l'égard des corps acides ou alcalins oblige également l'observateur à le toucher le moins possible avec les doigts, surtout dans la partie iodurée. L'emploi d'une pince est toujours préférable.

Dans tous les cas, on ne doit conclure à la présence de l'ozone dans l'air examiné qu'autant que la partie non iodurée, c'est-à-dire la plus longue du réactif, n'a pas changé sensiblement de teinte et qu'elle n'a pas surtout bleui (1).

Malgré cette appréciation de la quantité de l'ozone d'après la coloration plus ou moins forte du papier, je n'en ai tenu aucun compte dans mes conclusions.

Les chiffres qui sont inscrits dans les tableaux récapitulatifs se rapportent au nombre de jours où l'ozone s'est manifesté et non à la proportion de ce principe (2).

En cela, on le voit, ma méthode diffère essentiellement de celle de M. Schœnbein qui n'est si vivement critiquée par les chimistes que parce qu'elle ne prouve en aucune façon l'existence de l'ozone et qu'en outre ses données numériques, qui n'ont aucun rapport connu entre elles, semblent fournir ce rapport.

(1) Dans plus de quatre mille observations qui ont été faites à l'air libre et dans les conditions les plus variées, avec mes papiers réactifs, il ne m'est pas arrivé une seule fois de constater la plus faible coloration bleue de cette partie non iodurée, ce qui me porte à croire que la présence du carbonate d'ammoniaque dans l'atmosphère n'est peut-être pas aussi fréquente qu'on le suppose ordinairement.

(2) Je ne prétends pas pour cela que l'air, pendant les jours qui se sont montrés négatifs à l'égard de mon papier, ne contenait pas d'ozone, mais qu'il en renfermait seulement une dose inappréciable à ce réactif.

La difficulté d'apprécier le poids ou le volume de l'ozone plus ou moins absorbé par mes papiers [1] m'a fait suivre une autre voie qui au moins demeure rationnelle et met ses résultats à l'abri des mêmes reproches.

En même temps que la constatation de l'activité chimique de l'air, j'ai consigné chaque jour les observations météorologiques relatives à la température, au degré de l'humidité, à l'état du ciel, à la pression barométrique, à la force et à la direction des vents.

Au bas de chaque page contenant ainsi les observations mensuelles, on a placé un résumé spécial pour la partie qui a trait à l'ozone. Le dépouillement pour l'année entière s'exécute ensuite sans difficulté.

Je détache ici de mon Journal météorologique, et à titre de spécimen, une feuille représentant les observations du mois d'avril de l'année 1866. On trouvera plus loin le résumé de l'année entière.

---

[1] Depuis la publication de mes principaux résultats, quelques nouveaux essais me font espérer qu'il sera possible de déterminer par l'alcalimétrie la proportion d'ozone fixée sur les papiers.

TABLEAU I. — *Observations ozonométriques et météorologiques pendant le mois d'avril* 1866.

LIEU DE L'OBSERVATION : Rouen (partie haute), 17, rue Bouquet, 2e étage. (48 mètres au-dessus du niveau de la mer).

DATES.	PAPIER DE TOURNESOL vineux mi-ioduré.		TEMPÉRATURE.			HYGROMÈTRE.		BAROMÈTRE À ZÉRO.	VENT.		ÉTAT du CIEL.	TEMPS.	OBSERVATIONS.
	Partie iodurée.	Partie non iodurée.	Maxima.	Minima.	MOYENNE	Température.			Force.	Direction.			
1	Rose.	"	14	3	8,5	11	80	753,2	Moyen.	NO.	Couvert.	Pluie.	
2	"	"	12	1	6,5	10	87	746,3	Id.	S.	Id.	Id.	
3	"	"	12	0	6	5	93	749,5	Faible.	O.	Id.	Beau.	Brouillard faible.
4	"	"	11	4	7,5	9	91	750,8	Id.	O.	$\frac{3}{4}$ couv.	Id.	Id. fort.
5	Bleu faible.	"	15	5	10	12	90	752,4	Fort.	S.	Id.	Id.	
6	Bleu faible.	"	16	5	10,5	12	90	755,4	Fort.	S.	$\frac{1}{2}$ couv.	Beau.	
7	"	"	16	4	10	11	87	754,4	Faible.	O.	Couvert.	Id.	
8	Bleu.	"	17	7	12	15	83	759,0	Fort.	S.	Id.	Pluie.	Orage 10 h. soir.
9	"	"	14	8	11	10	93	755,4	Faible.	NE.	Id.	Id.	
10	"	"	10	6,5	8,2	8	98	756,4	Id.	NE.	Id.	Beau.	
11	"	"	15	8	11,5	10	91	762,3	Moyen.	NE.	Couvert.	Pluie.	
12	"	"	16	10	13	11,5	90	754,9	Faible.	SO.	Id.	Id.	
13	"	"	19	7	13	15	90	759,0	Id.	S.	Id.	Id.	Orage 7 h. soir.
14	"	"	15	7	11	12	94	761,1	Moyen.	NO.	Id.	Beau.	
15	"	"	17	8	12,5	11	90	769,1	Faible.	O.	Id,	Id.	

25	"	"	22,5	8	15,2	20	73	760,0	Id.	E.	Id.	Id.	
26	"	"	24	9	16,5	20	75	759,8	Assez fort.	E.	½ couv.	Beau.	
27	"	"	25	13	19	18	80	758,1	Faible.	E.	Pur.	Id.	
28	Très-bleu.	"	25	12	18,5	24	71	750,9	Id.	S.	Couvert.	Id.	Orage lointain.
29	Id.	"	17	5	11	15	90	750,6	Fort.	O.	Id.	Id.	
30	Id.	"	9	5	7	7	85	750,2	Id.	NE.	Id.	Pluie.	
	Moyenne............		16,7	6,2	"								
	Moyenne du mois.....		......	......	11,4								

Résumé du mois pour la partie ozonométrique.

Nombre des observations de 24 heures.	Total des jours à ozone.	Nombre de jours de pluie.	Nombre de jours de pluie avec ozone.	Nombre de jours sans pluie.	Nombre de jours sans pluie avec ozone.	Nombre de jours à vent faible.	Nombre de jours par vent faible avec ozone.	Nombre de jours à vent fort.	Nombre de jours par vent fort avec ozone.	Nombre de jours avec orage.	Nombre de jours avec orage avec ozone.	Nombre de jours à ozone par vent N.	NO.	NE	O.	E.	S.	SO.	SE.
30	11	8	2	22	9	18	4	12	7	3	2	1	2	1	1	1	5	"	"

C'est en procédant ainsi d'une façon comparative avec les mêmes papiers [1] pour Paris, Rouen et la campagne environnante, qu'on a pu dresser le Tableau suivant qui met en évidence *l'influence des localités sur la manifestation de l'activité chimique de l'air.*

---

[1] On s'est assuré par une vérification expérimentale que des papiers conservés avec le plus grand soin dans des bocaux de verre bleu bouchés à l'émeri, et tenus à l'écart des émanations du laboratoire, avaient conservé la même sensibilité pendant dix ans.

TABLEAU II. — *Manifestation de l'ozone suivant les localités.*

Paris, Rouen, campagne.

Année 1863.

	PARIS.	ROUEN.	CAMPAGNE.
	Mars.	Mars.	Mars.
1	....	....	......——
2	....	......——	......——
3	....	....	......——
4	....	......——	......——
5	....	....	......——
6	....	......——	......——
7	....	....	......——
8	....	....	......——
9	....	....	......——
10	....	....	......——
11	....	....	......——
12	....	....	......——
13	....	....	......——
14	....	......——	......——
15	....	......——	......——
16	....	......——	......——
17	....	......——	......——
18	....	......——	......——
19	....	....	......——
20	....	....	......——
21	....	......——	......——
22	....	......——	......——
23	....	......——	......——
24	....	......——	......——
25	....	......——	......——
26	....	....	......——
27	....	......——	......——
28	....	......——	......——
29	....	......——	......——
30	....	......——	......——

PAPIER VINEUX MI-IODURÉ. { Avant l'action de l'ozone ....
{ Après l'action de l'ozone ......——

Cette différence entre l'activité chimique de l'air des villes et celle de l'air de la campagne peut s'expliquer jusqu'à un certain point par la différence même qui s'observe dans le renouvellement de l'air. A la campagne, dans les champs, la circulation de l'atmosphère est libre; elle est entravée par les édifices et les maisons dans les villes. Par conséquent, dans le même temps, le papier mi-ioduré subit le contact d'un moindre volume d'air et par suite d'une plus faible proportion d'ozone dans les villes. C'est sur une vaste échelle le phénomène qui se passe en petit, ainsi que je l'ai fait voir, lorsqu'on place sur une longue règle de bois, disposée verticalement dans une éprouvette ouverte et d'une hauteur moindre, une série de papiers réactifs. A la campagne, les papiers situés hors de l'éprouvette ont commencé à bleuir alors que ceux de l'intérieur n'ont pas subi d'altération.

Il est vrai que le résultat est encore le même quand on renouvelle par un aspirateur l'air intérieur de l'éprouvette, et que ces expériences, qui réussissent toujours à la campagne quand on sait choisir son temps, ne fournissent que des résultats négatifs quand on opère dans l'air confiné d'un appartement, si grand qu'il soit, comme par exemple une salle d'hôpital, ou même en plein air à Paris, dans la cour du Conservatoire des Arts et Métiers, dans les rues de Varennes et du Temple. Il est vrai aussi, que sous plus d'un rapport les rues de Paris peuvent être considérées comme autant de salles d'un vaste hôpital.

D'autre part, j'ai vu fréquemment en plaine mes papiers accuser l'ozone dans un air absolument calme, et ne pas bleuir dans la ville malgré un vent impétueux, ce qui montre que la proportion absolue d'ozone peut en outre varier.

Proportion d'ozone contenue dans l'air.

La détermination exacte de la quantité d'ozone répandue dans un volume donné d'air de la campagne présente actuellement les plus grandes difficultés, à cause de la très-faible proportion d'ozone qui s'y trouve. D'ailleurs cette proportion est variable et paraît augmenter à mesure qu'on s'élève au-dessus du sol. De nombreux essais opérés, tant sur l'air normal que sur des mélanges d'air et d'ozone, à titres connus, me portent à admettre que l'air de la campagne, pris à deux mètres au-dessus du sol, contient au maximum environ $\frac{1}{450000}$ de son poids d'ozone ou $\frac{1}{700000}$ de son volume [1].

Il est certain que l'atmosphère n'en renferme pas $\frac{1}{261000}$ de son poids, car un papier vineux mi-ioduré bleuit nettement après quelques minutes quand on le suspend dans un flacon d'une capacité de douze litres rempli d'air saturé d'humidité à + 14 degrés, et auquel on a mélangé exactement quelques centimètres cubes d'oxygène actif contenant $0^{mg},057$ d'ozone. Un semblable papier n'est au contraire jamais altéré dans le même volume d'air de la campagne. Il ne prend une coloration caractéristique que quelques heures après son exposition dans cet air à l'état libre, quoique sans agitation apparente.

Au reste, les observations qui suivent indiquent le temps que l'air de la campagne (Écorchebœuf, décembre 1865) met à impressionner le papier mi-ioduré, selon que l'atmosphère est calme ou agitée.

---

(1) La densité de l'ozone étant 1,658 (Soret).

		AIR CALME.	AIR TRÈS-AGITÉ.
Altération du papier vineux mi-ioduré à l'air libre après une exposition de.........	2 heures.	Nulle.	Violet faible.
	4 id.	Violet.	Violet.
	6 id.	Bleu très-faible.	Bleu faible.
	8 id.	Id.	Bleu.
	10 id.	Bleu.	Très-bleu.
	12 id.	Id.	Id.
	24 heures.	Très-bleu.	Id.

Voyons maintenant les renseignements que nous fournit l'emploi des papiers mi-iodurés pour l'étude de l'atmosphère dans les deux localités suivantes :

Écorcheboeuf, pris comme type de la campagne dans la Seine-Inférieure, et Rouen, l'une des grandes villes de la Normandie.

OBSERVATIONS FAITES A ÉCORCHEBOEUF, PENDANT L'ANNÉE 1863.

De cette belle série d'observations, que je dois à l'extrême obligeance de M. Jules Reiset, correspondant de l'Institut, qui a bien voulu la faire exécuter sous ses yeux par son préparateur, M. Forestier, et que confirment un grand nombre d'observations semblables, faites par moi à la campagne, il résulte ce fait important : que l'ozone existe normalement dans l'air, comme l'acide carbonique.

Durant cette année entière, et bien qu'en opérant avec un papier vineux mi-ioduré *peu sensible,* il ne s'est pas trouvé quinze jours où l'ozone n'ait manifesté son action sur ledit papier.

Et la preuve d'ailleurs que ces quelques résultats négatifs ne sauraient être interprétés en faveur d'une absence complète d'ozone, c'est que, plusieurs de ces observations ayant été faites simultanément et d'une façon compara-

tive avec un papier vineux mi-ioduré, très-sensible, ce dernier a toujours accusé une coloration bleue, lorsque le même papier *peu sensible* paraissait inaltéré dans les cas rares qui viennent d'être signalés.

Ajoutons encore que, dans les villes mêmes où mon papier sensible n'indique pas l'ozone, un odorat exercé perçoit aisément et avec rapidité ce principe.

Je possède également les résultats d'observations de vingt-quatre heures, faites comparativement en pleine mer (Méditerranée), du 27 octobre au 13 novembre 1861, par M. James Pouchet, avec mes papiers mi-iodurés peu sensibles et des papiers de tournesol bleu très-sensibles. Ils montrent clairement que la qualité décolorante de l'air, vis-à-vis du tournesol bleu, coïncide avec son pouvoir oxydant sur l'iodure de potassium. Le jour où le papier mi-ioduré bleuit beaucoup, le papier de tournesol bleu pâlit beaucoup aussi. Quand la décoloration de ce dernier est peu sensible, l'altération du réactif mi-ioduré est également peu prononcée. En un mot, la corrélation entre le pouvoir décolorant et oxydant de l'air de la mer est évidente, comme nous l'avons constaté de notre côté pour l'air de la campagne.

Les observations semblables, du même auteur, à Port-Saïd, au lac Menzaleh, confirment les précédentes. Dans aucun cas, l'air n'a manifesté la moindre acidité sur le papier de tournesol bleu très-sensible (novembre 1861).

Manifestation de l'ozone suivant les saisons (1).

Bien que l'ozone existe normalement dans l'atmosphère, il est sujet à de grandes variations, ainsi que le montre le tableau III, qui résume les observations de vingt-quatre

(1) *Académie des Sciences*, séance du 27 mars 1865.

heures ([1]) de l'un des trois mois qui composent chaque saison pendant les années 1861, 1862, 1865, 1866.

Dans ce tableau, chacun des papiers qui n'a pas éprouvé d'altération par l'air est représenté par une ligne pointillée; ceux qui, au contraire, ont bleui par l'action de l'ozone sont représentés par un trait noir. C'est une manière de rendre bien apparente la répartition de l'ozone suivant les saisons.

([1]) Il est possible qu'en opérant aussi longtemps à la campagne avec des observations de vingt-quatre heures, comme on le fait à Rouen, on n'arriverait pas à des résultats aussi tranchés, précisément à cause de la grande activité chimique de l'air de la campagne. Il faudrait, pour cela, diminuer la durée d'exposition des papiers à l'air (observer toutes les six ou douze heures) ou employer des papiers moins sensibles en acidifiant davantage le tournesol.

TABLEAU III. — *Manifestation de l'ozone suivant les saisons.*

Rouen, rue Bouquet, 17.

1861.

DATES.	HIVER. — Janvier.	PRINTEMPS. — Mai.	ÉTÉ. — Juillet.	AUTOMNE. — Octobre.
1	......——————	......——————	......——————	....
2	......——————	......——————	......——————	....
3	....	......——————	......——————	....
4	....	......——————	......——————	......——————
5	....	......——————	......——————	....
6	....	......——————	......——————	....
7	....	......——————	......——————	....
8	....	......——————	......——————	....
9	....	....	......——————	....
10	......——————	......——————	....	....
11	....	......——————	....	....
12	....	......——————	......——————	....
13	....	......——————	....	....
14	....	......——————	......——————	....
15	....	......——————	....	....
16	....	......——————	....	......——————
17	....	......——————	....	......——————
18	....	......——————	....	....
19	....	......——————	......——————	....
20	....	......——————	....	....
21	....	......——————	....	....
22	....	......——————	....	....
23	....	......——————	....	....
24	....	......——————	......——————	....
25	....	....	....	....
26	....	......——————	......——————	....
27	....	......——————	....	......——————
28	....	......——————	......——————	......——————
29	....	......——————	....	......——————
30	....	......——————	....	....
31	....	......——————	....	....

PAPIER VINEUX MI-IODURÉ. { Avant l'action de l'ozone ....
Après l'action de l'ozone .....——————

Tableau III. — *Manifestation de l'ozone suivant les saisons.* (Suite.)

Rouen, rue Bouquet, 17.

1862.

DATES.	HIVER. — Janvier.	PRINTEMPS. — Mai.	ÉTÉ. — Juillet.	AUTOMNE. — Octobre.
1	…………	……——	……——	……——
2	…………	……——	……——	…………
3	…………	……——	……——	……——
4	…………	……——	……——	…………
5	……——	…………	……——	…………
6	…………	……——	……——	…………
7	…………	…………	……——	……——
8	…………	……——	……——	……——
9	……——	……——	……——	……——
10	…………	……——	……——	…………
11	…………	…………	…………	…………
12	…………	……——	…………	…………
13	…………	……——	…………	…………
14	…………	……——	……——	…………
15	……——	……——	……——	…………
16	…………	……——	…………	…………
17	…………	……——	…………	…………
18	…………	……——	…………	…………
19	…………	……——	……——	…………
20	…………	……——	……——	…………
21	…………	……——	……——	…………
22	…………	……——	…………	……——
23	…………	…………	……——	…………
24	…………	…………	…………	……——
25	…………	……——	…………	……——
26	…………	……——	…………	……——
27	…………	……——	……——	……——
28	…………	……——	……——	……——
29	……——	…………	……——	…………
30	……——	……——	…………	…………
31	……——	……——	…………	…………

Papier vineux mi-ioduré. { Avant l'action de l'ozone ………… / Après l'action de l'ozone ……——

TABLEAU III. — *Manifestation de l'ozone suivant les saisons.* (Suite.)

Rouen, rue Bouquet, 17.

1865.

DATES.	HIVER. — Janvier.	PRINTEMPS. — Mai.	ÉTÉ. — Juillet.	AUTOMNE. — Octobre.
1	....	....	......▬▬▬▬	....
2	....	....	....	....
3	....	....	....	....
4	....	....	....	....
5	....	....	....	....
6	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....	....
7	....	......▬▬▬▬	....	....
8	....	......▬▬▬▬	....	....
9	....	......▬▬▬▬	....	....
10	....	......▬▬▬▬	....	....
11	....	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....
12	....	....	....	....
13	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....	....
14	....	......▬▬▬▬	....	....
15	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....	....
16	....	....	......▬▬▬▬	....
17	....	....	....	....
18	....	......▬▬▬▬	....	....
19	....	......▬▬▬▬	....	....
20	....	....	....	....
21	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....
22	......▬▬▬▬	....	....	....
23	....	......▬▬▬▬	....	....
24	....	....	....	....
25	....	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....
26	....	....	......▬▬▬▬	....
27	......▬▬▬▬	....	....	....
28	....	....	....	....
29	....	....	......▬▬▬▬	....
30	....	......▬▬▬▬	....	....
31	....	......▬▬▬▬	......▬▬▬▬	....

PAPIER VINEUX MI-IODURÉ. { Avant l'action de l'ozone .... / Après l'action de l'ozone ......▬▬▬▬ }

Tableau III. — *Manifestation de l'ozone suivant les saisons.* (Suite.)

Rouen, rue Bouquet, 17.

1866.

Dates.	Hiver. — Janvier.	Printemps. — Mai.	Été. — Juillet.	Automne. — Octobre.
1	....	......— — —	......— — —	......— — —
2	....	......— — —	......— — —	......— — —
3	....	......— — —	......— — —	....
4	....	....	....	.....— — —
5	....	....	......— — —	......— — —
6	....	......— — —	....	......— — —
7	....	......— — —	....	....
8	....	......— — —	......— — —	....
9	....	......— — —	......— — —	....
10	....	.....— — —	....	....
11	....	......— — —	....	......— — —
12	....	......— — —	....	....
13	....	......— — —	....	....
14	....	......— — —	......— — —	......— — —
15	....	......— — —	......— — —	....
16	....	......— — —	......— — —	....
17	....	....	......— — —	....
18	....	....	......— — —	....
19	....	....	....	....
20	....	......— — —	....	....
21	....	......— — —	....	....
22	....	......— — —	......— — —	....
23	....	......— — —	......— — —	....
24	....	......— — —	....	....
25	....	....	....	....
26	....	....	....	....
27	....	....	....	....
28	....	....	....	....
29	....	......— — —	....	....
30	....	....	....	....
31	....	....	....	....

Papier vineux mi-iodure. { Avant l'action de l'ozone .... / Après l'action de l'ozone .....— — — }

Tableau IV. — *Influence des saisons.*

SAISONS.	MOIS.	NOMBRE DE JOURS où l'air s'est montré actif sur le papier de tournesol vineux mi-ioduré, pendant les années météorologiques.										
		1861	1862	1863	1864	1865	1866	1867	1868	1869	1870	TOTAL.
Hiver	Décembre	4	6	6	3	4	0	2	5	3	3	36
	Janvier	3	6	6	3	6	1	2	5	0	4	36
	Février	5	11	3	6	7	10	4	2	3	3	54
		12	23	15	12	17	11	8	12	6	10	126
Printemps	Mars	19	9	10	6	17	10	7	8	14	17	117
	Avril	24	24	17	12	8	11	15	9	5	3	128
	Mai	29	25	20	14	16	20	8	5	12	11	160
		72	58	47	32	41	41	30	22	31	31	405
Été	Juin	22	17	19	20	16	11	10	16	18	10	159
	Juillet	15	18	13	14	8	13	5	13	16	7	122
	Août	8	14	13	16	3	8	2	2	10	17	93
		45	49	45	50	27	32	17	31	44	34	374
Automne	Septembre	16	4	10	7	8	14	6	2	6	8	81
	Octobre	6	11	3	12	0	7	3	2	6	13	63
	Novembre	3	10	8	6	0	6	3	4	6	3	49
		25	25	21	25	8	27	12	8	18	24	193
Total de chaque année		154	155	128	119	93	111	67	73	99	99	

Conclusions. — L'influence des saisons est manifeste; le maximum d'ozone est en mai et en juin, le minimum en décembre et janvier.

Ces résultats sont entièrement confirmés par le tableau IV, où se trouve consigné le total mensuel des observations de vingt-quatre heures, faites à Rouen (partie haute, rue Bouquet, 17), à 9 mètres au-dessus du sol pendant dix années consécutives (1861 à 1870).

L'inspection de ces tableaux (III et IV) met donc bien en évidence un phénomène nouveau, aussi inattendu qu'important : la coïncidence de l'exaltation chimique de l'air avec ce qu'on a appelé le *réveil de la nature,* et dont il reste à découvrir la véritable cause. Je ne crois pas cependant, ainsi qu'on pourrait être porté à le croire, que le phénomène de la végétation y joue au moins un rôle direct. Mes essais, pour constater si l'oxygène dégagé par les plantes, sous l'influence du soleil, était ozoné, sont demeurés constamment négatifs.

Quoi qu'il en soit, il demeure acquis que dans notre climat, et particulièrement à Rouen, la manifestation de l'ozone acquiert son maximum aux mois de mai et de juin, et son minimum aux mois de décembre et de janvier.

Cette différence surprenante dans la qualité de l'air, examiné à ces deux périodes de l'année, permet de substituer aux quatre saisons ordinaires une division plus rationnelle, basée exclusivement sur les propriétés chimiques de l'atmosphère : la *saison très-active,* qui comprend le printemps et l'été, représentée en moyenne par soixante-dix-huit jours à manifestation exagérée d'ozone, et la *saison peu active,* renfermant l'automne et l'hiver, et dont l'intensité chimique est exprimée par trente-deux jours à ozone.

Bien que l'influence des saisons sur la manifestation de l'ozone soit la conclusion brutale des observations toutes concordantes qui précèdent, il restait encore à examiner si cette influence était bien directe ou si elle ne se trouvait pas en réalité sous la dépendance d'autres causes mé-

téorologiques moins apparentes, mais peut-être plus efficaces.

On sait, en effet, quelle est l'utilité de l'eau dans la plupart des réactions chimiques, et combien, en particulier, l'ozone perd son pouvoir oxydant vis-à-vis des corps secs.

En un mot, le maximum de l'ozone, durant la saison très-active, ne tiendrait-il pas simplement au plus grand nombre de jours pluvieux?

Les tableaux V et VI répondent à cette question.

TABLEAU V. — *Influence d'un temps pluvieux sur l*

SAISONS.	NOMBRE où l'air s'est montré actif sur le papier de tournesol									
	Nombre de jours avec pluie.	1861.	Nombre de jours avec pluie.	1862.	Nombre de jours avec pluie.	1863.	Nombre de jours avec pluie.	1864.	Nombre de jours avec pluie.	1865.
Printemps.......	28	25	26	20	23	12	34	13	32	19
Été..............	37	27	29	29	22	16	37	25	27	6
Automne.........	18	10	15	7	27	12	39	8	20	0
Hiver............	30	6	19	5	19	8	28	7	33	9

TABLEAU VI. — *Influence d'un beau temps sur la*

SAISONS.	NOMBRE où l'air s'est montré actif sur le papier de tournesol									
	Nombre de jours sans pluie.	1861.	Nombre de jours sans pluie.	1862.	Nombre de jours sans pluie.	1863	Nombre de jours sans pluie.	1864.	Nombre de jours sans pluie.	1865.
Printemps........	63	47	37	38	54	35	59	19	60	22
Eté..............	30	15	20	20	61	29	55	25	65	21
Automne.........	28	15	26	18	54	9	46	17	60	8
Hiver............	52	6	52	18	19	7	40	5	52	8

ifestation de l'ozone, à Rouen, rue Bouquet, 17.

JOURS ux mi-ioduré, pendant les années météorologiques :										TOTAL DE JOURS À PLUIE.	TOTAL DE JOURS À OZONE	NOMBRE de jours à ozone rapportés à 100 jours avec pluie.
Nombre de jours	1866.	Nombre de jours avec pluie.	1867.	Nombre de jours avec pluie.	1868	Nombre de jours avec pluie.	1869.	Nombre de jours avec pluie	1870.			
5	15	45	15	24	9	45	18	17	10	309	156	50
9	15	28	4	30	12	20	12	16	10	285	156	55
3	9	47	10	37	4	39	12	37	20	302	92	30
6	6	36	5	33	7	47	5	27	2	308	60	19
											MOYENNE.....	38

ifestation de l'ozone, à Rouen, rue Bouquet, 17.

JOURS ux mi-ioduré, pendant les années météorologiques :										TOTAL DE JOURS SANS PLUIE.	TOTAL DE JOURS À OZONE.	NOMBRE de jours à ozone rapportés à 100 jours sans pluie,
Nombre de jours	1866.	Nombre de jours sans pluie.	1867.	Nombre de jours sans pluie.	1868.	Nombre de jours sans pluie.	1869.	Nombre de jours sans pluie.	1870.			
7	26	47	15	63	13	47	13	75	8	567	236	42
3	17	64	13	62	19	72	32	76	24	558	215	38
8	18	44	2	54	4	52	6	54	4	486	91	19
4	5	53	3	58	5	43	1	63	8	486	66	13
											MOYENNE.....	28

Ces tableaux indiquent, on le voit, un excédant d'ozone pendant les jours pluvieux, puisqu'en moyenne sur 100 jours de pluie on constate 38 jours à ozone, et seulement 28 jours sur 100 de beau temps. Mais dans l'un et l'autre cas, la prépondérance de la saison très-active sur la saison peu active se maintient dans toute sa rigueur, et établit que l'influence signalée du printemps ne saurait prendre son origine dans le plus grand nombre de jours pluvieux.

Influence du jour et de la nuit.

Dans une série spéciale de 604 observations diurnes et nocturnes de douze heures chacune, faites à Rouen, depuis le mois de mai jusqu'à la fin d'octobre, pour l'année 1860, et depuis le mois d'avril jusqu'à la fin d'octobre pour l'année 1861, c'est-à-dire pendant treize mois, on a constaté que l'ozone avait manifesté sa présence dans 220 observations qui se sont réparties ainsi :

Manifestation de l'ozone pendant le jour.......	118
Manifestation de l'ozone pendant la nuit......	102
Total des observations de douze heures.	220

Je dois ajouter que, pendant les mois de mai et de juin de chacune de ces années, le nombre des manifestations diurnes d'ozone l'a emporté sur celui des manifestations nocturnes. C'est l'inverse qui a eu lieu pour les mois de septembre et d'octobre des deux années.

Influence des vents.

Parmi les causes qui exercent le plus d'action sur les papiers vineux mi-iodurés, il faut citer les vents. On peut

dire d'une manière générale que la manifestation de l'ozone est d'autant plus fréquente que l'atmosphère est plus agitée.

Les tableaux VII et VIII justifient cette opinion.

TABLEAU VII. — *Influence de l'air calme sur la*

SAISONS.	NOMBRE où l'air s'est montré actif sur le papier de tournesol									
	Nombre de jours à air peu agité.	1861.	Nombre de jours à air peu agité.	1862.	Nombre de jours à air peu agité.	1863.	Nombre de jours à air peu agité.	1864.	Nombre de jours à air peu agité.	1865.
Printemps........	39	27	53	48	65	29	87	29	73	29
Été..............	61	41	55	39	71	33	84	45	66	18
Automne.........	34	20	30	12	75	11	77	21	65	5
Hiver............	67	8	56	10	52	10	63	5	75	12

TABLEAU VIII. — *Influence de l'air agité sur la*

SAISONS.	NOMBRE où l'air s'est montré actif sur le papier de tournesol									
	Nombre de jours à air très-agité.	1861.	Nombre de jours à air très-agité.	1862.	Nombre de jours à air très-agité.	1863.	Nombre de jours à air très-agité.	1864.	Nombre de jours à air très-agité.	1865.
Printemps.......	52	45	11	10	19	18	6	3	19	12
Été.............	6	5	11	10	12	12	8	5	26	9
Automne.........	5	5	18	13	10	10	8	4	15	2
Hiver............	14	4	15	13	8	7	11	7	10	5

manifestation de l'ozone, à Rouen, rue Bouquet, 17.

DE JOURS vineux mi-ioduré, pendant les années météorologiques :										NOMBRE DE JOURS à air peu agité.	TOTAL des jours à ozone.	NOMBRE de jours à ozone rapportés à 100 jours où l'air était peu agité.
Nombre de jours à air peu agité.	1866.	Nombre de jours à air peu agité.	1867.	Nombre de jours à air peu agité.	1868.	Nombre de jours à air peu agité.	1869.	Nombre de jours à air peu agité.	1870.			
53	18	81	19	86	16	72	19	87	18	696	252	36
67	17	88	14	85	11	88	41	85	27	750	236	31
58	14	88	10	80	5	76	10	74	11	657	119	18
54	2	70	4	79	7	66	2	80	9	662	69	11
											MOYENNE.....	24

manifestation de l'ozone, à Rouen, rue Bouquet, 17.

DE JOURS vineux mi-ioduré, pendant les années météorologiques :										NOMBRE DE JOURS à air très-agité.	TOTAL des jours à ozone.	NOMBRE de jours à ozone rapportés à 100 jours où l'air était très-agité.
Nombre de jours à air très-agité.	1866.	Nombre de jours à air très-agité.	1867.	Nombre de jours à air très-agité.	1868.	Nombre de jours à air très-agité.	1869.	Nombre de jours à air très-agité.	1870.			
39	23	12	9	6	5	20	12	5	4	188	141	75
25	15	4	3	7	6	4	3	7	7	110	76	69
23	13	3	2	11	3	15	8	17	13	125	73	58
36	9	19	4	12	5	24	4	10	1	159	59	37
											MOYENNE.....	60

Tandis que sur 100 jours où l'air est demeuré calme ou peu agité on compte 24 jours à ozone, on en constate 60 sur 100 jours pendant lesquels le vent a été plus ou moins violent.

Si l'on était tenté d'expliquer exclusivement ce phénomène, comme *à priori* on serait porté à le croire, par le passage sur le papier réactif d'une quantité d'ozone constante dans les deux cas, mais qui serait, pour ainsi dire, indéfiniment renouvelée pendant les jours à vent fort, on s'en trouverait empêché par cette remarque, que sur ces 100 jours dont l'atmosphère est très-agitée il y en a 40 qui demeurent complétement sans action sur le réactif.

Tout en reconnaissant qu'en principe cette influence d'une quantité constante d'ozone, mais plus ou moins renouvelée, doive avoir sa part dans le phénomène, il paraît à peu près certain, néanmoins, qu'elle n'y joue qu'un rôle secondaire, et qu'en général les vents qui altèrent le papier contiennent probablement une plus forte proportion absolue d'ozone [1].

Il est possible qu'on puisse tirer parti un jour de cette activité chimique des vents pour fixer l'orientation de ces derniers pendant l'absence de l'observateur. Il m'est arrivé plusieurs fois de reconnaître la direction du vent dominant de la nuit, en plaçant des tiges de bois munies de quelques

---

[1] C'est une question qui pourra être résolue par le dosage exact de l'ozone dans l'air. En 1857, j'avais trouvé que cette proportion d'ozone s'élevait à $\frac{1}{1000000000}$ environ.

Il ne faut pas d'ailleurs oublier que les indications fournies par mon papier ne sont que relatives et qu'elles dépendent de la limite de sa sensibilité. Ainsi, par exemple, des papiers de tournesol mi-iodurés, mais plus rouges que ceux que j'emploie ordinairement, bleuissent bien moins fréquemment à cause de leur plus grande acidité, qui exige, pour être saturée, une plus forte proportion de potasse.

Au contraire, le papier ioduré-amidonné qui est plus sensible, bleuit presque chaque jour. Dans les mêmes conditions, l'emploi de ce réactif pour l'examen de l'influence des vents m'a donné 96 jours à ozone sur 100 jours à vent fort.

papiers ozonométriques dans d'étroits tuyaux de gouttière disposés en croix, et dont chaque orifice correspondait à l'un des quatre points cardinaux. Toujours, quand le vent régnant correspondait à l'un de ces points, les papiers qui avaient été exposés à son influence se distinguaient des autres par une coloration plus intense.

La quantité d'eau, à l'état de pluie, ne paraît pas davantage jouer de rôle dans cette influence des vents. En 1866, la proportion des jours à ozone par rapport aux jours à vent fort accompagné de pluie est de 41,5 pour 100 et de 56,5 pour 100 pour les jours à vent fort sans pluie.

La même remarque s'applique aux vents forts de l'année 1864.

52,9 jours à ozone pour 100 jours à vent fort avec pluie.
64,9 jours à ozone pour 100 jours à vent fort sans pluie.

La proportion est cependant différente pour les jours à vent faible de la même année (1864); on compte :

31 jours à ozone sur 100 jours à vent faible avec pluie;
21,5 jours à ozone sur 100 jours à vent faible sans pluie.

Le résumé qui suit nous montre, en outre, qu'à Rouen ce sont les vents sud et sud-ouest qui fournissent le plus grand nombre de jours à ozone, et les vents ouest qui en donnent le moins.

Nombre de jours à ozone d'après la direction des vents.

ANNÉES.	NO.	N.	NE.	O.	E.	SO.	S.	SE.
1866....	17	19	23	7	20	14	20	3
1867....	19	12	8	7	5	3	5	5
1868....	3	4	4	3	6	21	23	8
1869....	3	16	20	5	6	15	18	15
1870....	5	9	10	2	5	30	18	19
TOTAL...	47	60	65	24	42	83	84	50

Il résulte encore de ce qui vient d'être rapporté, relativement à l'intervention des vents et comme l'indiquent les tableaux VII et VIII, que l'influence remarquable des saisons sur la manifestation de l'ozone ne paraît pas dans une dépendance absolue avec le plus ou moins grand nombre de jours venteux, quoique nous verrons plus loin que ces vents n'y sont peut-être pas entièrement étrangers.

Et la preuve que la vitesse de l'air, agissant sur le papier mi-ioduré, ne saurait tout expliquer, c'est que maintes fois nous avons constaté la forte coloration bleue du réactif par un temps absolument calme et sa non-altération par des vents très-forts (1).

---

(1) Cette observation concorde avec le résultat d'une ancienne expérience que j'ai faite en 1862, à l'effet de savoir si l'ozone qu'apportent si souvent les grands vents ne serait pas produit par l'électricité que développerait le frottement de leurs molécules, bien que les physiciens admettent que ce frottement ne dégage pas d'électricité, contrairement à ce qui se passe avec les corps solides qui sont soumis à une friction. (Pouillet, *Notions générales de Physique*, p. 334.)

Grâce au concours et à l'obligeance de M. Dubreuil, blanchisseur à Bapaume, près de Rouen, je pus disposer d'un ventilateur et soumettre mes papiers de tournesol mi-ioduré à l'action de l'air aspiré par un ventilateur.

Malgré la violence du courant d'air, qui était telle qu'un mouchoir abandonné à $\frac{1}{2}$ mètre de l'ouverture du tuyau de ce ventilateu s'y trouvait immédiatement attiré, les papiers de tournesol mi-iodurés ne décelaient pas la moindre trace d'ozone, même après une exposition de douze heures. Dans la prairie voisine, au contraire, d'où provenait cet air, après avoir toutefois traversé un atelier non occupé, des papiers réactifs semblables bleuirent nettement au bout de six heures, malgré le calme apparent de l'atmosphère.

Je dois ajouter cependant que, contrairement à ces résultats, M. Saint-Pierre a vu bleuir dans l'air des papiers ioduro-amidonnés quand on les attachait à un volant d'une machine à vapeur, tandis que des papiers semblables tenus fixes dans le même air n'avaient éprouvé aucune altération. Enfin, antérieurement à cette dernière expérience, M. le général Morin a constaté la coloration des papiers ozonométriques en les suspendant dans un cylindre vertical ouvert librement à ses deux extrémités et dans lequel il injectait une sorte de pluie fine et à une distance suffisante des papiers pour ne pas les mouiller.

Il faut donc attribuer ces anomalies à d'autres causes météorologiques que nous allons également passer en revue.

Influence des orages et des ouragans, etc.

Parmi ces dernières, il faut citer, en première ligne, celles qui prennent leur origine dans les orages, les tempêtes et autres puissantes perturbations de l'atmosphère, dans lesquelles, on le sait, le fluide électrique joue un grand rôle.

Sous ce rapport, l'apparition ou la fréquence de l'ozone dans l'air de Rouen, après une série de jours négatifs, est intimement liée avec ces grands mouvements atmosphériques que nous signale maintenant avec régularité le magnifique réseau météorologique dont M. Le Verrier a doté la France.

Entre autres preuves, je citerai celles qui découlent de la comparaison entre les observations ozonométriques inscrites sur mon Journal et la Communication faite à l'Académie des Sciences par M. Marié-Davy, sur les *Tempêtes de l'équinoxe* (*Comptes rendus de l'Académie*, t. LVII, p. 640, 1863).

L'équinoxe d'automne, dit l'auteur, est marquée par de fréquentes perturbations atmosphériques.

Exemple : les 7 et 10 septembre 1863, tempête sur l'Europe.

Voici maintenant mes résultats :

(1863. — Rouen, rue Bouquet, 17.)

DATES.	PAPIER VINEUX MI-IODURÉ.	VENT.	
		Intensité.	Direction.
4 septembre...	....	Faible.	O.
5 » ...	....	Id.	SO.
6 » ...	Bleu.	Id.	S.
7 » ...	Id.	Sensible.	SO.
8 » ...	Bleu faible.	Assez fort.	SO.
9 » ...	....	Faible.	S.
10 » ...	Bleu.	Fort.	NO.
11 » ...	....	Faible.	N.
12 » ...	....	Id.	N.

NOTA. — Les lignes pointillées de la colonne au papier vineux signifient que le papier n'a pas subi d'altération.

Le 17, probabilités d'un coup de vent prochain. Dépêche de M. Marié-Davy : menace à l'ouest sur l'Océan. Le 18, nouvelles dépêches aux correspondants.

Le 19, le vent tourne graduellement. Il est fort à Brest à trois heures du soir. Le centre du tourbillon annoncé s'était porté en Angleterre. La tempête suit son cours les 20, 21, 22, 23, 24 et 25 septembre. Le 26, calme plus complet (Marié-Davy).

Voici mes résultats à Rouen :

(1863. — Rouen, rue Bouquet, 17.)

DATES.	PAPIER VINEUX MI-IODURÉ.	VENT.	
		Intensité.	Direction.
16 septembre...	....	Faible.	N.
17 » ...	....	Id.	NO.
18 » ...	....	Id.	SO.
19 » ...	Très-bleu.	Assez fort.	SO.
20 » ...	Id.	Fort.	SO.
21 » ...	Id.	Faible.	SO.
22 » ...	....	Id.	SO.
23 » ...	....	Id.	SO.
24 » ...	....	Id.	SO.
25 » ...	....	Id.	SO.
26 » ...	....	Id.	SSO.

NOTA. — Les lignes pointillées de la colonne au papier vineux signifient que le papier n'a pas subi d'altération.

Le 27, nouveau tourbillon se dirigeant du nord de l'Angleterre vers la Méditerranée.

Le 29, encore un tourbillon dont la marche semble avoir été singulièrement hâtée par le tourbillon intermédiaire du 27 au 28.

Le 29, ce tourbillon est établi à trois heures sur l'Angleterre et les côtes ouest de France (Marié-Davy).

Voici mes résultats à Rouen :

(1863. — Rouen, rue Bouquet, 17.)

DATES.	PAPIER VINEUX MI-IODURÉ.	VENT.	
		Intensité.	Direction.
27 septembre...	....	Faible.	N.
28 » ...	....	Id.	SO.
29 » ...	....	Id.	SO.
30 » ...	Violet.	Assez fort.	SO.
1er octobre....	Bleu faible.	Faible.	SO.
2 »	....	Id.	NO.
3 »	....	Id.	SO.

NOTA. — Les lignes pointillées de la colonne au papier vineux signifient que le papier n'a pas subi d'altération.

Ainsi le tourbillon du 27 ne laisse sur mes papiers ozonométriques aucune trace de son existence.

Il n'en est pas de même du tourbillon du 29 qui fait à Rouen son apparition le 30, remplit d'ozone l'air de la ville, ainsi que le jour suivant, 1er octobre, et s'enfuit sans avoir laissé aucun autre vestige de son passage.

Mais poursuivons ces rapprochements instructifs.

Le 5 octobre 1863, nouvelles inflexions des lignes barométriques. Nouvel avis d'une menace d'un coup de vent.

Le 6, l'Angleterre ressentait des vents forts.

Le 7, l'atmosphère s'ébranlait sur l'Europe (Marié-Davy).

Voici mes résultats à Rouen :

(1863. — Rouen, rue Bouquet, 17.)

DATES.	PAPIER VINEUX MI-IODURÉ.	VENT.	
		Intensité.	Direction.
4 octobre.....	Violet.	Faible.	O.
5 »	....	Id.	SO.
6 »	Bleu faible.	Id.	S.
7 »	....	Id.	SO.
8 »	....	Assez fort.	SE.

NOTA. — Les lignes pointillées de la colonne au papier vineux signifient que le papier n'a pas subi d'altération.

Dans une autre Communication, faite à l'Académie des Sciences (sur l'état de l'atmosphère pendant la première quinzaine d'août, d'après les renseignements recueillis à l'Observatoire de Paris, *Comptes rendus*, t. LVII, p. 384, 1863), M. Marié-Davy annonce, le 8 août, un tourbillon ou grand mouvement de l'air sur l'Écosse et l'Irlande (baromètre 751); le vent souffle assez fort dans les directions d'ouest-nord-ouest au sud-sud-est.

Voici mes résultats à Rouen :

(1863. — Rouen, rue Bouquet, 17.)

DATES.	PAPIER VINEUX MI-IODURÉ.	VENT.	
		Intensité.	Direction.
7 août........	....	Faible.	O.
8 »	Bleu faible.	Id.	NO.
9 »	....	Id.	NE.
10 »	....	Id.	N.

NOTA. — Les lignes pointillées de la colonne au papier vineux signifient que le papier n'a pas subi d'altération.

Il est vrai que dans cette Communication M. Marié-Davy ajoute que la France est restée en dehors du mouvement de l'atmosphère.

L'auteur a peut-être raison d'après les indices ordinaires que fournit à cet égard la météorologie (violence des vents, dépressions barométriques), mais les observations ozonométriques montrent qu'il n'en est pas tout à fait ainsi, et que ce tourbillon a agi au moins à distance, comme je l'établirai très-nettement plus loin pour un cas analogue sur l'activité chimique de l'air de Rouen.

Le 12 août, continue M. Marié-Davy, un tourbillon semble se montrer sur les côtes ouest de France et d'Angleterre, mais il est dominé par un autre qui se dessine, le 14, à l'ouest des côtes d'Irlande. Le 15, le phénomène marche vers le nord-est. Il s'étend alors dans le nord de la France. L'air demeure cependant assez calme à Paris.

Voici mes résultats à Rouen :

(1863. — Rouen, rue Bouquet, 17.)

DATES.	PAPIER VINEUX MI-IODURÉ.	VENT.	
		Intensité.	Direction.
10 août........	....	Faible.	N.
11 »	Bleu faible.	Id.	NNE.
12 »	Id.	Id.	N.
13 »	Bleu.	Id.	NE.
14 »	Bleu faible.	Id.	NO.
....		....	......
17 »	....	Faible.	S.

NOTA. — Les lignes pointillées de la colonne au papier vineux signifient que le papier n'a pas subi d'altération.

Je pourrais rapporter plusieurs autres exemples semblables qui rendent évidente la relation qui existe entre

les grandes perturbations atmosphériques et la fréquence de l'ozone.

Je terminerai seulement ce sujet par l'exposé d'une coïncidence de même nature, qu'il m'a été possible d'observer directement dans toutes ses phases, et qui acquiert un intérêt tout particulier par la proximité du lieu où la trombe s'est manifestée avec la localité que j'habite.

Je veux parler de la tempête qui a assailli Étretat, le 21 septembre 1865.

Depuis plusieurs jours le papier mi-ioduré n'accusait guère d'activité chimique dans l'air de Rouen (au moins dans les limites de sa sensibilité), lorsque, *sans cause apparente*, il prit dans la journée du 21 septembre 1865 une coloration bleue intense; l'air était donc devenu tout à coup très-actif. Cependant rien dans l'état de l'atmosphère locale ne pouvait faire prévoir un pareil résultat, le temps était magnifique comme les jours précédents (ciel pur, soleil, air calme, quoiqu'un peu plus agité que la veille).

L'énigme fut expliquée quand on apprit le lendemain, 22 septembre, qu'une formidable trombe (pluie torrentielle, tonnerre avec chute de la foudre, vent impétueux) s'était abattue la veille, 21, à deux heures du soir, sur Étretat, situé au bord de la mer, à 72 kilomètres nord-ouest de Rouen; elle y avait occasionné de grands ravages. Le même orage s'était fait sentir une demi-heure plus tard ($2^h 30^m$), mais déjà considérablement amoindri dans ses effets à Fécamp, situé à 13 kilomètres nord-est d'Étretat.

Ainsi, avant le 21 septembre 1865, faible activité chimique de l'air de Rouen, manifestation subite au contraire, et d'une manière intense, de cette activité le 21, alors que rien dans le temps ne pouvait faire préjuger une modification aussi profonde et aussi instantanée dans les propriétés de l'atmosphère. Mais, aussi violent orage le même jour à dix-huit lieues nord-ouest de Rouen.

L'influence de ces grandes commotions atmosphériques sur les propriétés de l'air semble même se faire sentir plusieurs jours après que la cause déterminante paraît avoir cessé. C'est ainsi qu'à Rouen l'air conserva, d'une manière très-sensible, son activité chimique du 21 au 24 septembre; elle fut même à son maximum le 22, comme si elle avait exigé quarante-huit heures pour franchir la distance qui la séparait de son foyer de production. Mais bientôt elle disparaît avec la violence du vent, qui semble l'avoir entretenue, et à mesure que l'atmosphère de la capitale normande reprit son calme ordinaire, l'excès de l'agent chimique aérien s'écoula de manière à ne communiquer à l'air que son activité normale, devenue désormais inappréciable aux réactifs peu sensibles. Cet état, presque négatif, se maintint alors jusqu'à la fin de l'année, c'est-à-dire aussi longtemps qu'on ne mentionna dans le département aucune nouvelle perturbation météorologique. L'arrivée du printemps la modifiera sans aucun doute.

Le tableau suivant met en relief cette phase de l'activité chimique de l'air de Rouen, avant, pendant et après le violent ouragan d'Étretat. Les lignes pointillées indiquent que le réactif vineux mi-ioduré n'a pas éprouvé de changement ou qu'un changement très-faible, et les traits noirs, au contraire, une altération dont l'intensité a été traduite par une longueur plus ou moins grande donnée aux traits.

Influence des tempêtes et des ouragans sur la manifestation de l'ozone.

État de l'activité chimique de l'air à Rouen, avant, pendant et après l'ouragan d'Étretat (21 septembre 1865).

DATES.	PAPIER de tournesol vineux mi-ioduré.	VENT. Intensité.	VENT. Direction.	TEMPS.
1685.				
....	....	....	....	....
18 septembre..	....	Faible.	SO.	Beau.
19 » ..	....	Id.	SO.	Id.
20 » ..	....	Id.	SE.	Id.
21 » ..	........▬▬	Id.	O.	Très-beau (¹)
22 » ..	......▬▬▬	Fort.	NE.	Beau.
23 » ..	........▬▬	Id.	NE.	Id.
24 » ..	..........▬	Assez fort.	O.	Id.
25 » ..	....	Faible.	SE.	Id.
26 » ..	....	Id.	SE.	Id.
27 » ..	....	Id.	SE.	Id.
....	....	....	....	....

PAPIER MI-IODURÉ. { Avant l'action de l'ozone ....
{ Après l'action de l'ozone ......▬▬▬

(¹) Ouragan, tonnerre et pluie à Étretat, situé à dix-huit lieues NO de Rouen.

La grande tempête ou tourbillon des 2 et 3 décembre 1863, qui a été si funeste à la marine, a produit également sur mes réactifs des effets chimiques semblables aux précédents. On voit donc que les trombes, les ouragans et les orages qui, le plus souvent, traînent après eux la dévastation et la ruine, au point de vue des intérêts matériels de l'homme, remplissent néanmoins un rôle important dans l'économie de la nature, puisque, d'après mes

observations, ils doivent être envisagés comme de puissants modificateurs de l'atmosphère ([1]).

([1]) Il peut arriver cependant que certaines bourrasques ne marquent pas leur passage par la coloration bleue du papier mi-ioduré. C'est ainsi que le cyclone dont le centre était au Havre, d'après les renseignements fournis par l'Observatoire de Paris (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 250), et qui aurait été signalé le 27 janvier 1869, ne s'accuse à Rouen que le 30 par la dépression barométrique, et d'une façon bien nette que le 31 et le 1er février par la pluie et la violence du vent. Néanmoins le réactif vineux ne prend pas la plus légère teinte bleuâtre, tandis qu'au contraire, le papier ioduro-amidonné marque 10 le 31 janvier et 15 le jour suivant, pour tomber à zéro le 2 février. En un mot, ce papier avait signalé la bourrasque.

L'indifférence du réactif vineux mi-ioduré en cette occasion s'est expliquée quelques jours plus tard, lors de l'apparition d'une nouvelle bourrasque, le 9 février, qui n'a laissé également sur ce papier aucune trace de son passage, malgré la violence du vent pendant toute la journée.

A peu de distance des papiers ozonométriques et de façon à n'être pas influencé par les émanations iodées de ces derniers, on avait suspendu, toujours à l'abri du soleil et de la pluie, un papier de tournesol bleu très-sensible, dont une moitié avait été soigneusement conservée dans un tube bouché. Le lendemain ce papier avait pris dans toutes ses parties une coloration rose uniforme et bien tranchée. L'air atmosphérique était donc doué d'une acidité indubitable qui avait dû neutraliser l'alcali produit par l'action de l'ozone sur l'iodure du papier vineux et empêcher ainsi la constatation des effets de la bourrasque. Ce qui permet cependant de croire encore à la présence de l'ozone dans cette bourrasque comme dans la précédente, c'est l'affaiblissement très-marqué de l'intensité de la coloration du papier rougi, quand on le rapprochait de la moitié conservée et qui, pour faciliter la comparaison entre les intensités de couleurs, avait été rougi en le suspendant quelques secondes au-dessus d'un flacon d'acide chlorhydrique pur. Évidemment le papier exposé à l'air avait subi un commencement de décoloration très-sensible.

Suivant toute probabilité, cet acide aérien est un composé nitreux.

Dans mon opinion, l'activité chimique de la bourrasque non accusée directement par le papier vineux, mais signalée par le papier ioduro-amidonné pouvait être due à un mélange d'ozone et d'acide nitreux, dont les effets se neutralisent sur le premier de ces papiers, tandis qu'ils s'ajoutent sur le second.

Malgré le pouvoir oxydant de l'ozone, un pareil mélange est possible dans les atmosphères très-diluées, ainsi que j'en ai acquis la preuve dans un travail sur l'électrisation obscure de l'air; on obtient nettement un mélange d'ozone et de composés nitreux qu'on peut séparer à l'aide de l'eau glacée. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1286.)

Tels sont les résultats les plus saillants que je crois pouvoir déduire des observations auxquelles je me livre depuis dix ans sur l'air atmosphérique de Rouen.

Certes, bien des lacunes restent encore à combler; mais déjà ces études montrent que les faits relatifs à l'activité chimique de l'atmosphère ne sauraient être considérés isolément : ils demeurent sous la dépendance de causes générales qui, pour être bien précisées, nécessitent le concours de nombreux observateurs distribués sur une grande surface de territoire.

Sous ce rapport, on ne peut douter que l'Observatoire météorologique de Montsouris, fondé par l'éminent M. Charles Sainte-Claire Deville, ne réponde aux besoins nouveaux qui ont rendu sa fondation urgente. Espérons, de plus, qu'en donnant de l'unité aux efforts individuels et qu'en centralisant les résultats, il saura en faire jaillir de nouvelles lumières.

Origine de l'ozone atmosphérique.

Quant à l'origine de l'ozone atmosphérique, ce que nous savons maintenant de sa génération artificielle et des conditions naturelles où il se manifeste le plus fréquemment aux réactifs me permet de la discuter ici d'une façon assez sérieuse. Évidemment elle dérive, pour la plus grande partie du moins, de ce qu'on a appelé l'*électricité atmosphérique*.

A la vérité, nos connaissances sur la nature, et surtout à l'égard des propriétés de cette électricité, par rapport à sa manière d'agir sur l'air, sont encore très-imparfaites; mais le fait même de son existence dans l'atmosphère ne saurait être contestée. Il suffit de rappeler et la mémorable expérience de Romas qui, en 1757, lui permit, au moment d'un orage, de tirer, à l'aide d'un cerf-volant, des lames de feu mesurant plus de 3 mètres de longueur sur 10 à 12 centi-

mètres d'épaisseur, et le feu Saint-Elme des navigateurs, et ce que les Latins appelaient *ignis lambens*.

Cependant, il faut s'entendre sur la manière d'agir de l'électricité dans la question qui nous occupe.

Je ne crois pas que les éclairs visibles dans le jour, qui accompagnent les orages, participent beaucoup, du moins directement, dans le phénomène de l'ozonisation de l'air, si ces éclairs sont en réalité, comme on le croit, de même nature ou possèdent les mêmes propriétés que les étincelles qui jaillissent d'une machine électrique.

C'est en vain que dans les laboratoires on électrise l'air par cette machine, on n'obtient que des traces d'ozone, et seulement de l'acide hypoazotique, comme l'avait reconnu Cavendish. L'étincelle électrique est surtout un producteur d'acide nitreux. Dans ces conditions, l'ozone ne se produit qu'avec de l'oxygène chimiquement pur (Van Marum, Fremy et Éd. Becquerel).

Cette différence, essentielle dans la manière d'agir de l'électricité sur l'air et l'oxygène, a été complétement omise par les météorologistes qui se sont occupés de la question. Elle est cependant fort importante dans le débat; mais ce rôle multiple de l'électrisation change tout à coup quand, au lieu de l'appliquer directement à l'air, on fait parcourir d'abord au fluide électrique les cloisons de l'ingénieux condensateur de Bens, ou, mieux encore, les deux électrodes de mon tube ozoniseur. Immédiatement l'air se charge d'ozone. C'est par ce dispositif qu'il m'a été possible de concentrer dans 1 litre d'air les proportions d'ozone suivantes :

8 milligrammes, l'électrisation s'opérant à la température ordinaire de + 15 degrés.

23 milligrammes, l'électrisation s'opérant par un froid de — 30 degrés.

Cette différence dans les résultats produits par l'étin-

celle directe ou l'étincelle de condensation, transformée dans mon tube en une effluve électrique, rapprochée des observations ozonométriques contenues dans ce Mémoire, va nous permettre d'éclaircir certains points encore obscurs de cette partie de la météorologie.

D'abord elle montre de suite l'exagération probable des chimistes qui s'appuient sur la remarquable expérience de Cavendish pour expliquer la nitrification naturelle. Aucune preuve n'a été donnée jusqu'à ce jour des propriétés de l'éclair relativement à sa manière de se comporter vis-à-vis de l'atmosphère. C'est par induction qu'on lui a prêté celle qu'on observe avec l'étincelle tirée des machines électriques. L'éclair est-il une étincelle directe ou une étincelle de condensation, c'est-à-dire une force qui nitrifie, ou une force qui ozonise l'air?

En attendant que cette question soit définitivement résolue par les météorologistes compétents, j'admettrai comme étant probable, et sans m'écarter des faits prouvés par l'expérience [1] ni des observations ozonométriques bien établies, que dans un orage ou toute grande perturbation atmosphérique analogue, les deux genres d'étincelles peuvent se produire. Selon que l'une des deux l'emportera en puissance, l'air se trouvera ou chargé d'ozone ou chargé de composés nitreux, c'est-à-dire actif ou non actif sur le papier vineux mi-ioduré, mais altérant dans les deux cas le papier ioduro-amidonné sur lequel les deux effets peuvent s'ajouter.

De là l'explication des faits météorologiques consignés dans ce Mémoire, et relatifs à l'existence de grands vents acides au tournesol, non accusés par mon papier, et de grands vents dans lesquels l'ozone prédomine. Ces vents divers appartiennent d'ailleurs le plus souvent à des orages

(1) J'ai constaté, conformément à une opinion émise par M. Cahours, que l'ozone produit avec l'air, dans mon ozoniseur, était mélangé à de petites quantités de composés nitreux.

ou ouragans et autres phénomènes météorologiques analogues.

Il résulte également des faits relatés plus haut, sur le dosage de l'ozone produit à des températures différentes, la possibilité d'avoir, l'électrisation de l'air s'effectuant dans les mêmes conditions, sous le rapport de la décharge électrique, deux courants aériens diversement riches en ozone, suivant que cette électrisation se sera accomplie dans des régions froides ordinairement élevées ou dans des régions tempérées plus rapprochées du sol.

Il est encore possible que des conditions qui nous restent peu connues se rencontrent dans la nature et permettent à l'électricité atmosphérique d'ozoniser l'oxygène de l'air.

N'oublions pas que MM. Fremy et Éd. Becquerel (1) ont déjà montré que l'oxygène acquérait la propriété de bleuir le papier ioduro-amidonné, lorsqu'il était simplement électrisé par influence au moyen d'une série d'étincelles venant lécher extérieurement la surface du tube qui le renferme.

Or, puisque les physiciens nous apprennent d'autre part que les nuages, et surtout les nuages orageux, font avec le sol un perpétuel échange d'électricité, ne peut-on pas considérer les nuages et la terre comme formant ensemble les parois d'un vaste condensateur, analogue à mon tube ozoniseur, par lequel l'atmosphère serait perpétuellement électrisée et perpétuellement aussi rendue active aux papiers iodurés (2)?

Nous aurions ainsi l'explication de l'existence de l'ozone à l'état normal dans l'air.

On sait d'ailleurs, par les recherches de Lemonnier

(1) Fremy et Éd. Becquerel, *Recherches électro-chimiques sur les propriétés des corps électrisés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXXV).

(2) Peut-être même arrivera-t-on à se servir des papiers ozonométriques comme électromètres chimiques.

(1752) sur l'électricité atmosphérique, et surtout par celles plus nombreuses que de Saussure a consignées dans ses *Voyages*, que l'air serein en pleine campagne est toujours chargé d'électricité, que cette électricité est le plus souvent de nature positive. Quant aux manifestations exagérées de l'ozone, dans les conditions météorologiques que nous avons signalées, elles s'expliqueraient encore par l'intensité plus ou moins variable de ces actions électriques.

J'ai établi, dans mon travail sur l'électrisation obscure de l'oxygène et de l'air, que la proportion de l'ozone augmentait aussi avec la force de l'électricité qui lui donnait naissance.

D'ailleurs, les actions électriques étant en raison inverse du carré de la distance, on voit qu'à richesse égale d'électricité, les nuages qui sont élevés au-dessus du sol, à la hauteur assez ordinaire d'environ 1,000 mètres, exercent sur la terre ou sur la surface des eaux une action seize fois plus grande que les nuages situés à 4000 mètres, et même que des nuages peu électrisés l'emporteront parfois encore en influence sur des nuées orageuses, s'ils se trouvent plus rapprochés des objets terrestres que celles-ci.

En somme, il résulte de ces exemples que la permanence de l'état électrique de l'atmosphère se concilierait très-bien avec la permanence de l'ozone.

On peut se demander néanmoins si les curieuses effluves ozonées du printemps auraient une semblable origine électrique, ou si elles prendraient plus particulièrement leur source dans les nombreuses réactions chimiques qui s'accomplissent dans la nature, à cette époque de l'année.

La question mérite d'autant plus d'être posée, que nous possédons des exemples authentiques de la production de l'ozone par voie purement chimique (oxydation lente du phosphore, réaction de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum).

Malheureusement, les éléments pour la discuter sérieusement ici, à ce point de vue nouveau, nous font défaut. Je dirai même plus : les essais que j'ai tentés pour reconnaître la nature plus ou moins ozonée de l'oxygène des feuilles par l'insolation m'ont toujours fourni des résultats négatifs, malgré les assertions contraires qui ont été inexactement avancées par quelques auteurs.

Mais cette origine purement chimique de l'ozone atmosphérique fût-elle même démontrée un jour, elle ne saurait faire oublier celle tout à fait autre que nous venons d'établir sur des faits et des rapprochements nombreux.

Examinons cependant si l'électricité atmosphérique ne jouerait pas quelque rôle dans les manifestations exagérées des mois de mai et de juin.

Nous avons déjà vu par le tableau VIII, qui résume dix années d'observations, combien l'agitation de l'air, les vents exerçaient d'influence sur la production de l'ozone, puisqu'en moyenne 100 jours venteux fournissent 60 jours à ozone, alors que 100 jours à air calme n'en donnent que 24. Or ce même tableau nous montre que, pendant cette période décennale, les jours à vent fort se sont répartis de la manière suivante.

	NOMBRE DE JOURS		NOMBRE de jours à ozone rapportés à 100 jours venteux
	à vent fort.	à ozone.	
Printemps	188	141	75
Été	110	76	69
Automne	125	73	58
Hiver	159	59	37

C'est-à-dire que c'est le printemps qui compte encore le plus grand nombre de jours à vent fort, et, par suite, la proportion la plus élevée d'ozone. A la vérité, on ne s'ex-

plique pas comment, à égalité de jours venteux, l'hiver fournit un si faible contingent de jours à ozone. Ainsi, jusque-là, l'influence propre à ces saisons persiste.

D'autre part, on sait que ces vents ne sont que les précurseurs ou mieux les éléments importants des bourrasques, orages, etc., et dans lesquels le fluide électrique joue un rôle incontesté. Joignons donc à ces documents le relevé des orages qui ont paru à Rouen même, de 1866 à 1870, c'est-à-dire dans une période de cinq années :

Saison active, comprenant les mois depuis mars jusqu'en août....................	44 jours d'orage;
Saison peu active, comprenant les mois de septembre à février....................	12 jours à orage;

et la statistique plus complète des jours d'orage signalés dans Paris ou dans les environs pendant une période de vingt-cinq ans par M. Coulvier-Gravier ([1]), et dont voici les moyennes rapportées aux mois de mars, avril, mai, juin, juillet et août pour la *saison active*, et aux autres mois de l'année pour la *saison peu active*.

	Jours.
Saison active (printemps et été).......	30,9
Saison peu active (automne et hiver)..	8,6

Résultats qui concordent entièrement encore avec les précédents.

Malgré ces rapprochements et bien qu'il ne faille pas oublier que les orages comme les ouragans agissent à de grandes distances, et qu'il ne suffit point qu'on constate leur absence dans un lieu pour croire que celui-ci cesse d'être sous leur dépendance (exemple : l'influence de l'ouragan d'Étretat sur les propriétés de l'air de Rouen),

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 615.

il est nécessaire de faire des réserves sur la cause qui produit les marées d'ozone au printemps [1].

Il est possible que la génération de l'oxygène actif soit multiple dans la nature, comme elle est multiple dans nos laboratoires. Pourquoi n'en serait-il pas de l'ozone comme de l'acide carbonique aérien, qu'on sait être incessamment aussi versé dans l'air par des sources nombreuses, tels que les volcans, les animaux, les combustions lentes ou vives?

Il y a, on le voit, de grandes raisons pour donner une origine électrique à l'ozone qui est répandu dans la nature. On peut même dire, sauf les réserves faites précédemment, que, dans les cas de sa manifestation extraordinaire, ce corps apparaît comme s'il n'était qu'une émanation des nuages et de la foudre.

En cela, il nous viendrait d'en haut, tandis qu'au contraire l'acide carbonique atmosphérique se montre plus particulièrement un produit du centre et de la surface de la terre.

RÉSUMÉ.

Des faits exposés dans ce Mémoire, il résulte :

1° Que l'air de la campagne renferme un principe odorant et oxydant qui lui communique une odeur particulière et la propriété de bleuir les papiers de tournesol vineux imprégnés d'iodure de potassium neutre, de décolorer les papiers de tournesol bleu, sans les rougir, et de détruire certaines mauvaises odeurs;

2° Que ce principe est l'ozone;

---

(1) Dans l'état actuel de nos connaissances, on doit se montrer d'autant plus circonspect pour expliquer ce phénomène que les observations concordantes de de Saussure et de M. Quetelet sur l'état électrique de l'atmosphère, nous montrent que c'est en hiver, au contraire, c'est-à-dire dans la saison où les jours à ozone sont les moins nombreux, que l'électricité atmosphérique est le plus intense.

3° Que l'ozone existe normalement dans l'air, comme l'acide carbonique, mais que l'intensité avec laquelle il agit dans un point donné de l'atmosphère est souvent très-variable;

4° Que l'air de la campagne en renferme au maximum environ $\frac{1}{450000}$ de son poids ou $\frac{1}{700000}$ de son volume;

5° Que le moyen le plus sûr de constater sa présence consiste à exposer dans l'air, à l'abri du soleil et de la pluie, et pendant douze ou vingt-quatre heures, des papiers de tournesol vineux dont une partie seulement a été imprégnée d'une dissolution au centième d'iodure de potassium neutre;

6° Que la manifestation de l'ozone sur les papiers réactifs est bien plus fréquente à la campagne qu'à la ville;

7° Que cette différence peut tenir à une plus grande circulation de l'air dans les champs que dans les rues;

8° Qu'à Rouen la fréquence de l'ozone varie avec les saisons;

9° Qu'elle est très-grande au printemps, forte en été, faible en automne et plus faible encore en hiver;

10° Que le maximum de l'ozone est en mai et en juin (16 jours à ozone par mois), et son minimum en décembre et janvier (4 jours à ozone par mois);

11° Que, sous le rapport de la fréquence des manifestations de l'ozone, l'année météorologique peut se diviser dans nos climats en deux grandes saisons : la *saison très-active* (printemps et été), comprenant 78 jours à ozone, et la *saison peu active* (automne et hiver), qui en compte 32;

12° Qu'en général l'ozone se manifeste plus fréquemment les jours de pluie (38 jours à ozone sur 100 jours de pluie, et 28 sur 100 jours de beau temps);

13° Que les vents, suivant leur intensité, exercent la plus grande influence sur la manifestation de l'ozone (24 jours à ozone sur 100 jours à air calme ou peu agité, et 60 jours pour 100 jours à air très-agité);

14° Qu'à Rouen ce sont les vents sud et sud-ouest qui fournissent le plus grand nombre de jours à ozone et les vents d'ouest qui en donnent le moins;

15° Que, le plus souvent, la manifestation exagérée de l'ozone est en relation étroite avec les grandes perturbations atmosphériques connues sous le nom d'*orages*, de *tempêtes*, *bourrasques*, *ouragans*;

16° Que ces grandes commotions de l'atmosphère agissent à de très-grandes distances. Parfois elles inondent momentanément d'ozone des villes entières et des localités qui continuent cependant à jouir d'un très-beau temps (exemple : l'influence de l'ouragan d'Étretat sur l'activité chimique de Rouen);

Ce qui prouve que les ouragans et les orages qui, le plus souvent, traînent après eux la dévastation et la ruine, au point de vue des intérêts matériels de l'homme, remplissent néanmoins un rôle important dans l'économie de la nature, puisqu'ils se comportent comme de puissants modificateurs de l'atmosphère;

17° Que l'électricité atmosphérique paraît être la cause la plus efficace de la production de l'ozone dans la nature.

RECHERCHES SUR LA DULCITE ET LES SUCRES EN GÉNÉRAL;

PAR M. GUSTAVE BOUCHARDAT,
Docteur en Médecine, préparateur de Chimie au Collége de France.

INTRODUCTION.

1. Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont pour but d'établir d'une façon définitive la fonction chimique de composés organiques naturels, tels que la dulcite et la mannite; de fixer les relations qui unissent ces corps et les différentes matières sucrées, glucoses et saccharoses que l'on rencontre également dans la nature; enfin de faire

faire un nouveau pas vers la connaissance de la constitution de ces composés.

2. Après avoir fait, à la suite de cette Introduction, l'historique de la question au point de vue spécial que je viens d'indiquer, je développerai dans la première Partie les expériences que j'ai faites pour établir la constitution de la dulcite et des sucres en général ; telles sont :

1° La reproduction artificielle de la dulcite, substance dont l'étude fait l'objet principal de ce Mémoire.

2° Cette reproduction, effectuée par l'action de l'hydrogène naissant sur le sucre de lait et sur la galactose, m'a conduit à étudier la même réaction sur diverses glucoses et saccharoses ; j'ai observé dans ces nouveaux essais la transformation de ces composés en dulcite ou en mannite et en alcools monoatomiques renfermant un nombre moindre d'équivalents de carbone dans leur molécule.

3° Parmi ces alcools, j'ai rencontré principalement l'alcool isopropylique $C^6H^8O^2$, composé qui peut être dérivé soit du propylène, soit de l'acétone, soit de la glycérine; j'ai isolé également l'acide lactique ordinaire des produits de la réaction.

4° Réciproquement, j'ai été amené à chercher si ces composés propyliques pourraient être changés en des corps qui renfermeraient le même nombre d'équivalents de carbone que les glucoses; j'ai réussi à transformer l'acétone en certains composés dipropyliques contenant douze équivalents de carbone comme les sucres.

3. La deuxième Partie de ce Mémoire renferme une étude approfondie des composés que la dulcite forme avec un certain nombre d'acides organiques et minéraux.

4. La troisième Partie renferme les conclusions générales de ce travail. J'ai cherché à y comparer les propriétés des alcools hexatomiques aux propriétés de la glycérine, alcool triatomique qui doit être pris comme type de tous les alcools polyatomiques.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France. Je dois le remercier ici de tous les conseils qu'il m'a donnés et du soin qu'il a pris à me guider dans ce travail.

HISTORIQUE.

1. On connaît actuellement quatre substances neutres que l'on rencontre dans les produits naturels qui ont la composition de la mannite $C^{12}H^{14}O^{12}$ et qui paraissent avoir la même fonction chimique ; ce sont :

1° La mannite retirée de la manne du frêne par Proust [1] en 1806, et retrouvée depuis dans un très-grand nombre de produits végétaux. La composition de la mannite, représentée par la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$, a été établie par Liebig [2].

2° La dulcite [3] extraite par Laurent de la manne de Madagascar en 1850, et retrouvée depuis dans les sucs fournis par certaines variétés de fusains [4] et par une plante d'une famille botanique différente, le *melampyrum nemorosum* [5]. Laurent considérait d'abord la dulcite comme un homologue des glucoses et la représentait par la formule $C^{14}H^{14}O^{12}3HO$. M. Jacquelin avait proposé la formule $C^{10}H^{12}O^{10}$; la formule définitive a été fixée par M. Berthelot, par l'étude des dérivés de la dulcite [6].

3° On a également isolé deux autres matières sucrées

---

(1) Proust, *Annales de Chimie*, t. LVII, p. 144 ; 1806.

(2) Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LV, p. 140 ; 1833.

(3) Laurent, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXX, p. [illegible] ; 1850. — *Comptes rendus des travaux de Chimie* pour 1850, p. 364.

(4) Kubel, *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXV, p. 372.

(5) [illegible] et [illegible], [illegible], p. [illegible] ; [illegible].

(6) Berthelot, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. [illegible] ; [illegible].

encore peu connues, l'une obtenue par le dédoublement du quercitrin ([1]) et désignée par M. Hlasiwetz ([2]) sous le nom d'isodulcite; la seconde, la sorbite, a été extraite du jus des baies de sorbier par M. J. Boussingault ([3]).

2. La mannite et la dulcite sont, avons-nous dit, des corps isomères. Cette isomérie résulte de l'étude comparée de leurs propriétés, de celle de leur forme cristalline (*voir* p. 77) et de la régénération de la mannite et de la dulcite avec toutes leurs propriétés primitives, au moyen de leurs dérivés respectifs.

L'étude des produits d'oxydation donne à cette isomérie une importance générale. En effet, la mannite, traitée avec ménagement par l'acide nitrique, produit l'acide saccharique, tandis que la dulcite produit l'acide mucique, isomère de l'acide saccharique. Or l'acide saccharique est un produit général de l'oxydation de toute une classe de sucres et d'hydrates de carbone, tels que la glucose ordinaire, le sucre de canne, etc.; tandis que l'acide mucique caractérise l'oxydation d'une autre classe de sucres et d'hydrates de carbone, tels que le sucre de lait, la mélitose, les gommes et les mucilages.

3. Ces relations, signalées pour la première fois par M. Berthelot, semblent établir l'existence de deux groupes fondamentaux parmi les matières sucrées et les hydrates de carbone. Elles ont été le point de départ des présentes recherches, et elles m'ont conduit tout d'abord à la synthèse de la dulcite.

En effet, la dulcite diffère de la galactose ou glucose lactique par deux équivalents d'hydrogène en moins, ce qui est précisément la relation qui existe entre la mannite et la glu-

([1]) RIGAUD, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 283.

([2]) HLASIWETZ et PFAUNDLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 362; 1863.

([3]) J. BOUSSINGAULT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 939; 1872.

cose ordinaire. Ce ne sont pas là seulement des relations de formule, mais des relations de transformation véritable.

4. Rappelons l'histoire de ces transformations :

En 1856, M. Berthelot [1], par le contact d'une matière organisée, parvint à transformer la mannite en une véritable glucose fermentescible et réduisant les liqueurs cupropotassiques. La dulcite se comporte d'une manière analogue.

Quelque temps après, en 1861, M. Gorup-Besanez [2], en oxydant la mannite par des agents chimiques proprement dits, obtenait un composé neutre sans action sur la lumière polarisée et possédant la formule et les propriétés des glucoses.

Suivant la marche ordinaire de la science présente, on ne tarda pas à renverser ces réactions analytiques pour en faire des expériences de synthèse. M. Linnemann [3], en traitant une solution de sucre de canne interverti par l'amalgame de sodium, obtint une certaine proportion de mannite identique avec le produit retiré de la manne du frêne.

5. Il résulte de ces expériences que les glucoses ou au moins certaines d'entre elles sont les aldéhydes primaires correspondant aux alcools hexatomiques, ces composés conservant encore la faculté de se combiner aux acides pour donner des composés analogues aux éthers [4].

En est-il de même de la dulcite par rapport aux sucres qui produisent comme elle de l'acide mucique. Aucune expérience n'avait été faite sur ce point avant celles qui sont

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 369; 1857.

(2) GORUP-BESANEZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 257; 1861.

(3) LINNEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 136; 1862.

(4) BERTHELOT, *Leçons faites à la Société chimique* en 1862, p. 327; Paris. 1863.

contenues dans le présent Mémoire et qui me semblent décider la question.

6. Non-seulement j'ai formé artificiellement la dulcite avec la galactose et le sucre de lait, mais j'ai observé dans l'hydrogénation des sucres, au moyen de l'amalgame de sodium, un fait inattendu et qui me paraît avoir une grande importance au point de vue de la constitution de ces principes, à savoir : la formation d'alcool isopropylique, et même d'alcool éthylique, et d'une certaine quantité d'acide lactique ordinaire ; c'est-à-dire le dédoublement, dès la température ordinaire, de la molécule des sucres en composés plus simples, dédoublement qui n'avait pu être réalisé jusqu'à présent que par fermentation.

7. L'étude de la dulcite m'a principalement occupé. Cette étude avait été à peine abordée par M. Berthelot, qui avait consacré presque tous ses efforts à celle de la mannite ; l'étude des dérivés de la mannite, aussi bien que des dérivés de la dulcite, laissait jusqu'à présent indécise une question que je regarde comme ayant une haute importance, celle de l'état d'hydratation de la matière sucrée jouant le rôle d'alcool dans les composés qu'elle concourt à former.

En effet, les composés obtenus par M. Berthelot ne dérivent pas en général de la mannite elle-même ou de la dulcite $C^{12}H^{14}O^{12}$, mais bien de la mannitane ou de la dulcitane $C^{12}H^{12}O^{10}$, lesquelles diffèrent de la mannite ou de la dulcite respectivement par deux équivalents d'eau en moins.

8. Ce fait est-il général, absolu, commun à toutes les séries de combinaisons formées par les acides et la dulcite, ou bien existe-t-il deux classes de combinaisons, dérivant l'une de la dulcite, la seconde de la dulcitane, et différant entre elles par deux équivalents d'eau, telles que les suivantes :

$C^{12}H^{14}O^{12} + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2$. Dulcite diacétique.

$C^{12}H^{12}O^{10} + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2$. Dulcitane diacétique.

Je crois avoir décidé cette question par mes expériences, dans lesquelles j'ai analysé et soumis à une étude approfondie plus de vingt combinaisons formées entre la dulcite et les acides. Ces expériences ajouteront un nouveau Chapitre à l'histoire des alcools polyatomiques.

PREMIÈRE PARTIE.

ESSAI SUR LA CONSTITUTION DE LA DULCITE ET DES SUCRES EN GÉNÉRAL.

Cette première Partie renferme les expériences suivantes :

I. Formation artificielle de la dulcite par hydrogénation de la galactose et du sucre de lait.

II. Présence du sucre de lait dans les végétaux.

III. Formation des alcools isopropylique, éthylique et hexylique par l'hydrogénation des glucoses.

IV. Transformation de l'acétone en un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrure d'hexylène.

CHAPITRE PREMIER.

FORMATION ARTIFICIELLE DE LA DULCITE PAR L'HYDROGÉNATION : 1° DU SUCRE DE LAIT ; 2° DE LA GALACTOSE. CONSTITUTION DU SUCRE DE LAIT.

La formation artificielle de la dulcite a été effectuée avec le sucre de lait et la galactose, au moyen de l'amalgame de sodium

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Je commencerai par le sucre de lait et je décrirai la réaction avec détails ; je terminerai ce Chapitre en discutant quelle doit être à mon avis la constitution du sucre de lait.

§ I. — *Action de l'amalgame de sodium sur le sucre de lait.*

1. J'ai fait dissoudre cinq cents grammes de lactose dans quatre litres d'eau bouillante et j'ai maintenu la solution à l'ébullition pendant une demi-heure, afin d'éliminer tous les produits volatils qui auraient pu exister dans la lactose. La température de la solution étant ramenée à la température ordinaire, j'ai placé cette dissolution dans de grands flacons, disposés de façon à empêcher le contact prolongé de l'air et à pouvoir recueillir à chaque instant les gaz produits. J'ai ajouté en plusieurs fois de l'amalgame de sodium, renfermant de 3 à 4 pour 100 de métal alcalin, en ayant soin d'enlever l'amalgame appauvri en sodium avant chaque addition de nouveau réactif.

2. La réaction s'établit immédiatement, mais elle est bien plus énergique quand il y a une certaine quantité de soude caustique déjà formée ; à ce moment le dégagement gazeux est très-peu abondant, et la température de toute la masse s'élève considérablement et peut atteindre 60 degrés environ, si l'on ne prend pas soin de refroidir le mélange. On est averti de la fin de la réaction quand le liquide, qui s'était fortement coloré en brun, se décolore et finit par prendre une teinte un peu ambrée : le dégagement gazeux devient alors plus abondant.

3. Les gaz recueillis pendant la réaction ne renferment aucun carbure d'hydrogène ni aucune vapeur renfermant du carbone ; ils sont formés par de l'hydrogène mélangé de petites quantités d'air. Le poids de métal alcalin employé dans une opération est sensiblement égal au poids de la matière sucrée mise en réaction.

4. Le liquide alcalin renfermant les produits de la réaction est introduit dans un appareil distillatoire de verre,

à l'intérieur duquel il est saturé par de l'acide sulfurique étendu d'eau. Il est important de faire exactement la saturation de l'alcali et surtout de ne pas laisser d'alcali libre qui, à la température de 100 degrés, pourrait réagir sur divers produits de la réaction et formerait des composés qui empêcheraient plus ou moins complétement la cristallisation des sucres cristallisables. On chauffe le tout de façon à recueillir un litre de liquide distillé, c'est-à-dire le sixième environ du volume du liquide. Je décrirai dans un prochain Chapitre les composés volatils ainsi obtenus.

Le résidu de la distillation abandonne par le refroidissement une grande quantité de sulfate de soude. On se débarrasse de la majeure partie de ce sel par des concentrations du liquide et des cristallisations successives; à la fin, on enlève le reste du sulfate de soude, en additionnant les dernières eaux mères d'un volume d'alcool à 90 degrés double du leur; on filtre rapidement. Les eaux mères, évaporées convenablement, laissent déposer une certaine quantité de petits cristaux à peine colorés, qui ont tous les caractères de la dulcite.

5. En concentrant davantage les liqueurs, on obtient à la longue une nouvelle proportion de cristaux identiques; il vaut mieux alors isoler les composés sucrés en passant par les combinaisons plombiques. Pour cela les eaux mères des premiers cristaux sont additionnées d'eau puis traitées par l'acétate basique de plomb. On filtre et l'on ajoute dans la liqueur de l'acétate de plomb ammoniacal; toutes les matières sucrées sont ainsi précipitées. On lave ce précipité, puis on le décompose par l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau : la solution ainsi obtenue fournit à l'évaporation une nouvelle proportion de dulcite cristallisée.

6. On purifie la matière par une cristallisation dans l'eau; et en prenant des précautions pour avoir un refroi-

dissement lent, on obtient des cristaux qui ont plusieurs millimètres de côté.

Ce corps possède toutes les propriétés physiques de la dulcite extraite de la manne de Madagascar, dont il a d'ailleurs la composition. Ce sont de petits cristaux assez durs, croquant sous la dent, de saveur à peine sucrée; ils fondent à la température de 187 degrés : la dulcite naturelle fond, dans les mêmes conditions, à 188 degrés. Cette matière, chauffée en petite masse sur une lame de platine, fond, puis se volatilise sans laisser de résidu charbonneux. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide; ce dissolvant en retient 3,7 pour 100 à la température de 15 degrés; ses solutions n'ont pas d'action sensible sur la lumière polarisée.

7. J'ai pu obtenir des cristaux assez volumineux pour en déterminer la forme cristalline et la valeur des angles : ce sont des prismes clinorhombiques de 112 degrés; ils présentent habituellement la combinaison de la forme primitive m, m, p avec les faces $b\frac{1}{2}$ et $e\frac{1}{2}$. Cette forme a été observée par M. Des Cloizeaux.

Voici les mesures que j'ai effectuées; je donne en regard les nombres observés par Laurent sur la dulcite naturelle. J'ai vérifié d'ailleurs ces résultats avec la dulcite naturelle.

	Dulcite artificielle.	Dulcite naturelle (Laurent).	Calculé.
	° ′	° ′	° ′
$m:m$......	112,00 (moy.)	*112,00	112,00
....	68,00	68,00	68,00
$m:h_1$......	»	»	146,00
$p:h_1$......	»	»	113,45
$m:p$......	109,32	»	109,30
$p:b\frac{1}{2}$.....	115,00	115,00	115,48
$m:b\frac{1}{2}$.....	135,30	135,30	134,42
$p:d\frac{1}{2}$.....	140,10	*140,00	*140,00
$m:d\frac{1}{2}$.....	149,40	*149,30	*149,30
$e\frac{1}{2}:m$ en arr.	105,58	»	105,50

	Dulcite artificielle.	Dulcite naturelle (Laurent).	Calculé.
	° ′	° ′	° ′
$e\frac{1}{2}:m$ en av.	130,40	»	130,29
$e\frac{1}{2}:p$......	124,52	»	125,13
$e\frac{1}{2}:e\frac{1}{2}$.....	69,44	»	70,26
$e\frac{1}{2}:b\frac{1}{2}$.....	133,18	»	133,25

Valeur des axes, $\delta i:\delta h:h = 0,7368:1:0,7737$.

8. Ces mesures, faites sur plusieurs cristaux, suffisent pour établir l'identité de ce produit avec la dulcite. J'ai confirmé cette identité par l'étude des propriétés chimiques.

Cette substance est infermentescible au contact de la levûre de bière dans les conditions habituelles. Le produit, chauffé à 100 degrés pendant vingt-quatre heures, avec de l'acide chlorhydrique saturé à zéro degré, fournit une certaine quantité d'un composé chloré cristallisé, $C^{12}H^{12}Cl^{2}O^{8}$, identique avec celui que donne la dulcite dans les mêmes conditions. Traitée par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, la dulcite artificielle se transforme en un dérivé nitrique insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, cristallisant aisément de ses solutions alcooliques. Ce composé est explosible par le choc; il fond à + 88 degrés.

Enfin la dulcite artificielle, traitée à 100 degrés environ par l'acide azotique étendu, fournit une notable proportion d'acide mucique.

Tous ces caractères réunis sont communs à la dulcite naturelle et n'appartiennent qu'à cette substance.

Les eaux mères des premiers cristaux de la dulcite renferment une très-notable proportion d'acide lactique ordinaire combiné à la soude; je n'ai pu y signaler la présence de la glycérine.

§ II. — *Action de l'amalgame de sodium sur le sucre de lait modifié par les acides et sur la galactose cristallisée.*

1. J'ai fait agir l'amalgame de sodium : 1° sur le produit brut obtenu par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la lactose; 2° sur la galactose cristallisée. Dans le premier cas, j'ai obtenu de la dulcite et de la mannite; dans le second, je n'ai obtenu que de la dulcite.

La réaction a été opérée comme il a été indiqué précédemment; seulement j'ai opéré sur des solutions sucrées plus étendues, et j'ai employé un amalgame de sodium ne contenant pas plus de 2 pour 100 de sodium. Enfin j'ai eu soin de saturer l'alcali formé presque à mesure de sa production et d'éviter tout échauffement. La réaction a demandé trois ou quatre jours pour être terminée. Le procédé de séparation des sucres est le même que celui indiqué précédemment.

2. Les solutions sucrées, suffisamment concentrées, abandonnent, après plusieurs jours, une matière cristallisée identique à la dulcite; elle est à peine sucrée, infermentescible au contact de la levûre de bière; elle est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide : ce dernier dissolvant en retient 4,1 pour 100 à la température de 21 degrés. La dulcite naturelle pure, dans les mêmes conditions de température, se dissout dans la proportion de 3,6 à 3,7 pour 100; la différence observée, qui est de $\frac{1}{7}$, tient à une très-faible impureté.

Une solution aqueuse saturée à froid n'a pas exercé d'action apparente sur la lumière polarisée pour une longueur de tube de 200 millimètres. Cette matière fond à 186 degrés et se solidifie à 160 degrés.

J'ai pu obtenir des cristaux mesurables de cette substance sur lesquels les faces *mm* sont très-nettes ainsi que

les faces $e\frac{1}{2}$; les autres facettes sont plus ou moins arrondies. J'ai trouvé l'angle $m:m = 111^\circ,56$ à $111^\circ,58$ et $e\frac{1}{2}:m = 130^\circ, 10$.

3. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres correspondant à la formule de la dulcite.

I.	Matière employée	0,198 gr
	Acide carbonique	0,284
	Eau	0,140
II.	Matière employée	0,327
	Acide carbonique	0,472
	Eau	0,233

ou en centièmes :

	I.	II.	$C^{12}H^{14}O^{12}$.
C	39,10	39,3	39,5
H	7,85	7,9	7,7
O	»	»	52,7
			99,9

4. Cette identité de composition est également vérifiée par les propriétés chimiques. Cette substance n'est pas immédiatement attaquée par les solutions bouillantes de potasse étendue, elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique; oxydée par l'acide nitrique étendu, elle fournit de l'acide mucique; enfin, traitée par l'acide nitrique fumant additionné d'acide sulfurique, elle fournit de la nitrodulcite fusible au-dessous de 100 degrés.

5. Les eaux mères incristallisables de la dulcite artificielle ont été traitées par le sous-acétate de plomb. Dans la liqueur filtrée, j'ai précipité toutes les matières sucrées par l'acétate de plomb ammoniacal.

Ce précipité, lavé avec grand soin, a été décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau; la liqueur ainsi obtenue a été évaporée en consistance sirupeuse. Au bout d'un temps assez long, il s'y est formé un dépôt solide formé

de dulcite et d'une autre matière sucrée soluble dans l'alcool bouillant.

J'ai isolé cette matière en traitant le dépôt cristallisé précédemment obtenu par de l'alcool à 90 degrés et bouillant. Elle se sépare par le refroidissement, étant presque insoluble à froid dans l'alcool concentré; la dulcite n'est pas dissoute à chaud par cet agent en quantité appréciable.

Une seconde cristallisation dans l'alcool fournit le produit en état de pureté.

6. Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée..............	0,1860 gr
Acide carbonique..............	0,2675
Eau...........................	0,1290

ou en centièmes :

		$C^{12}H^{14}O^{12}$
C.......	39,2	39,5
H.......	7,7	7,7

On le voit, c'est la composition de la mannite et celle de la dulcite.

7. Le produit se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, d'aspect nacré; sa saveur est franchement sucrée; il fond à 166 degrés : sa solubilité dans l'eau à 21 degrés est de 17,3 pour 100. Ces solutions n'ont pas d'action sensible sur la lumière polarisée. Le composé cristallise de ses solutions aqueuses sous forme de longues aiguilles. Cette substance ne réduit pas les liqueurs cupropotassiques; elle ne brunit pas par l'ébullition avec les solutions alcalines. Traitée par l'acide nitrosulfurique, elle fournit un dérivé neutre explosible et fondant un peu au-dessus de 100 degrés; enfin, chauffée avec de l'acide nitrique étendu, elle ne donne pas d'acide mucique. Ce sont là les caractères de la mannite, dont elle possède d'ailleurs la composition centésimale.

8. La galactose cristallisée, traitée de la même façon, ne

m'a fourni que de la dulcite, sans que j'aie pu constater la présence de mannite dans les résidus des cristallisations.

9. J'ai également transformé le sucre de lait et les glucoses qui en dérivent en alcools hexatomiques, en employant le zinc et l'acide sulfurique; mais, dans ce cas, l'action est toujours très-limitée, et la formation de grandes quantités de sels minéraux rend pénible la séparation des produits de réaction. Les autres procédés d'hydrogénation connus que j'ai essayés ne m'ont également donné que des résultats peu satisfaisants.

§ III. — *Constitution du sucre de lait.*

1. Les expériences précédentes servent, à mon avis, à déterminer la fonction chimique du sucre de lait ou lactose, à savoir celle d'un éther mixte formé de l'union de deux glucoses isomériques [1]. De même que le sucre de canne qui fournit, comme on sait, par l'action des acides étendus, deux glucoses isomères, la lévulose et la glucose, en fixant les éléments de l'eau :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Saccharose.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Lévulose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

la lactose fournit de même, sous l'influence de l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, une matière sucrée qui donne, par l'action de l'hydrogène à l'état naissant, deux sucres isomériques, la mannite et la dulcite, ayant la même fonction chimique. La galactose cristallisée ne produit, dans les mêmes conditions, que de la dulcite; le sucre de lait modifié par les acides doit donc renfermer une autre matière capable d'engendrer la mannite. On est alors en droit de formuler ainsi le dédoublement du sucre de lait :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Lactose.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Galactose}(\alpha).} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Galactose}(\beta).}$$

---

[1] BERTHELOT, *Chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 254; Paris, 1860.

2. Cette interprétation est appuyée par l'examen des propriétés optiques des produits de ce dédoublement. En 1851, M. A. Bouchardat ([1]) a isolé du sucre de lait modifié par l'ébullition au contact des acides une matière neutre fermentescible, ne fournissant par l'oxydation avec l'acide nitrique que des traces d'acide mucique; 93 grammes de sucre n'ont fourni que 4 décigrammes d'acide mucique. Cette glucose avait d'ailleurs un pouvoir rotatoire $[\alpha]r = 45^\circ,9$ ou $[\alpha]j = +60^\circ$.

M. Pasteur ([2]) a également retiré de ce même produit une substance fermentescible cristallisant plus facilement que la glucose ordinaire et fournissant plus d'acide mucique que la lactose. M. Pasteur a observé pour cette substance un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = +83,3$. Plus tard, Fudakowski ([3]) a annoncé avoir isolé de ce mélange deux sucres fermentescibles et cristallisés, l'un prismatique et ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = +99^\circ,74$ et $+92^\circ,83$; le second hexagonal, ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = +62^\circ,83$ et $+67^\circ,28$, ce second produit étant plus soluble que le précédent dans l'alcool.

3. En cherchant à vérifier ces expériences, je suis arrivé à des résultats un peu différents de ceux observés par le chimiste allemand. Voulant isoler la galactose (α), j'ai dissous dans l'alcool bouillant la partie cristallisée qui s'était formée à la longue dans le sucre de lait modifié par une ébullition prolongée pendant quatre jours au contact d'eau acidulée par l'acide sulfurique au cinquantième. Il se forme, par le refroidissement, des cristaux que j'ai recueillis et purifiés par de nouvelles cristallisations en ne recueillant que les portions qui se déposaient les

([1]) BOUCHARDAT, *Répertoire de Pharmacie*, t. VIII, p. 163; 1851.

([2]) PASTEUR, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 347; 1856.

([3]) FUDAKOWSKI, *Medicinische Untersuchungen, herausgegeben von Hoppe-Seyler*, 1er cah., p. 164. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. II, p. 2.

premières. J'ai obtenu ainsi un produit presque identique avec celui observé par M. Pasteur. Examiné au polarimètre avec la lumière jaune moyenne fournie par le sel marin, ce composé m'a donné les résultats suivants :

$$\alpha j = + 12^\circ,75;$$
$$V = 24^{cc},5;$$
$$l = 200^{mm};$$
$$p = 1,883 \text{ de galactose } C^{12}H^{12}O^{12} :$$

d'où

$$[\alpha]j = + 82^\circ,9 \text{ pour la formule } C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Quoi qu'il en soit, il résulte de tous ces faits réunis et de ceux que j'ai observés que la lactose peut, dans certaines conditions, en fixant de l'eau, se dédoubler à la façon des saccharoses en deux glucoses isomères, dextrogires, la première, galactose (α), fournissant de l'acide mucique par oxydation et de la dulcite par hydrogénation ; la seconde ne donnant pas d'acide mucique et fournissant de la mannite isomère de la dulcite par les méthodes d'hydrogénation indiquées :

$$\underbrace{C^{24}H^{22}O^{22}}_{\text{Lactose.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Galactose }(\alpha).} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Galactose }(\beta).}$$

Les propriétés de la galactose (β) sont peu différentes de celles de la glucose ordinaire.

CHAPITRE II.

PRÉSENCE DU SUCRE DE LAIT DANS LES VÉGÉTAUX.

1. La présence de la dulcite dans les végétaux et la formation de ce principe au moyen du sucre de lait, ainsi que les relations qui existent entre la dulcite et les gommes si répandues dans les végétaux, m'ont fait penser que le sucre de lait lui-même devait exister dans les plantes. J'ai fait à ce sujet divers essais analytiques, parmi lesquels je citerai le suivant, qui est conforme à cette manière de voir.

2. J'ai trouvé dans une ancienne collection de matière médicale, réunie par Mérat, un échantillon de matière sucrée cristallisée, portant l'indication suivante : sucre obtenu du suc du sapotillier, Martinique, 1837. J'ai traité cette matière par de l'alcool bouillant et à 90 degrés centésimaux : il est resté une partie non dissoute. L'alcool, par le refroidissement, a également fourni une certaine quantité de petits cristaux identiques avec la matière non dissoute à laquelle je les ai réunis. Deux cristallisations dans l'eau m'ont fourni ce composé à l'état de pureté.

La matière ainsi obtenue est cristallisée en cristaux peu mesurables; il est facile cependant d'y constater la présence de facettes hémitropes. Cette substance est dure, elle croque sous la dent; sa saveur est à peine sucrée; elle fond à 204 degrés, en noircissant et en se décomposant, si l'on maintient quelque temps la matière fondue à cette température. La solubilité de ce corps dans l'eau est d'environ 14 pour 100 à la température ordinaire, 19 degrés. Ses solutions aqueuses dévient fortement à droite le plan de polarisation.

3. J'ai déterminé la valeur de cette déviation au moyen du saccharimètre, les solutions étant encore trop colorées pour permettre l'emploi de la lumière monochromatique et du polarimètre. J'ai observé les mesures suivantes :

$n = 18,75$;
$l = 200$ millimètres;
$V = 50$ centimètres cubes;
$p = 2$ grammes de matière $C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2$:

d'où l'on doit déduire, en se servant de la formule

$$[\alpha]j = \frac{24nV}{100lp},$$

$[\alpha]j = +59°,25$ pour la formule $C^{24}H^{22}O^{22}$.

J'ai fait la même expérience avec du sucre de lait pur

$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2$, et j'ai observé une déviation de + 19 divisions, ce qui répond à un pouvoir rotatoire de + 60 degrés.

4. Le sucre ainsi obtenu du sapotillier noircit par l'ébullition en présence d'une solution de potasse étendue; il réduit les liqueurs cupropotassiques et est précipité par l'addition de l'acétate de plomb ammoniacal; il ne fermente pas immédiatement quand on le met en contact avec de la levûre de bière. Enfin, traité par l'acide nitrique étendu, il fournit de l'acide mucique. Ce sont là les propriétés du sucre de lait, dont on n'avait signalé la présence jusqu'à ce jour que dans le lait des mammifères. J'ai réussi à obtenir des cristaux assez volumineux pour être déterminés; les valeurs des angles que j'ai mesurés sont les mêmes que pour le sucre de lait.

5. La solution alcoolique qui a laissé déposer le sucre de lait renferme une autre matière sucrée : par l'évaporation elle se dépose sous forme de sirop, mais, en la redissolvant dans l'alcool étendu et en ajoutant de l'éther à l'alcool, elle cristallise au bout d'un certain temps. C'est du sucre de canne, ainsi que je l'ai vérifié par la mesure des angles des cristaux, par la détermination du pouvoir rotatoire et par tous les autres caractères de ce corps.

6. La méthode saccharimétrique ne peut être employée pour déterminer les proportions relatives de ces deux sucres, d'abord à cause de la faible différence de pouvoir rotatoire du sucre de canne et de la lactose, et ensuite parce que le sucre de sapotillier renferme également une certaine quantité de sucre liquide. Une solution contenant 2 grammes de ce sucre dissous dans 50 centimètres cubes de solution a produit, pour une longueur de 200 millimètres, une déviation de $19^d,5$, c'est-à-dire une déviation presque égale à celle produite par le sucre de lait pur. J'ai déterminé approximativement la quantité de sucre de lait et de sucre fermentescible, soit en dosant ces composés

par la mesure de la quantité d'acide carbonique produit dans la fermentation, soit en employant des liqueurs cupropotassiques titrées; j'ai obtenu dans ces deux cas des résultats un peu différents, mais qui indiquent que le produit que j'ai analysé était formé sensiblement de 45 parties de sucre de lait, de 55 parties de sucre de canne et de sucres fermentescibles.

7. Le sapotillier qui produit ces sucres est un arbre à suc laiteux, fournissant du caoutchouc; il est remarquable qu'il produise également le sucre de canne et le sucre de lait, c'est-à-dire deux des matières sucrées les plus importantes, et ayant toutes deux identiquement la même fonction chimique et la même formule $C^{24}H^{22}O^{22}$.

CHAPITRE III.

FORMATION DES ALCOOLS ISOPROPYLIQUE, ÉTHYLIQUE ET HEXYLIQUE PAR L'HYDROGÉNATION DES GLUCOSES.

Je donne les résultats que j'ai obtenus avec la glucose et avec le sucre de lait : je décrirai avec détail les expériences faites avec la glucose ; les expériences faites avec le sucre de lait et la galactose sont d'ailleurs semblables.

§ I. — *Réaction, produits de la réaction.*

1. La réaction a été effectuée dans les conditions indiquées (p. 75). Dans certains cas, j'ai évité la production d'une élévation notable de température; dans les autres, j'ai laissé la réaction s'établir librement. J'ai toujours observé la formation des mêmes produits, mais en proportion variable pour chaque cas. La production d'une notable élévation de température paraît être favorable à la formation de composés volatils, mais en même temps il se forme des produits complexes de l'altération des glucoses.

2. J'ai isolé les composés suivants avec la glucose :

1° L'alcool isopropylique $C^6H^8O^2$, dont la formation répond à l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 6H^2 = 2C^6H^8O^2 + 4H^2O^2.$$

2° L'alcool éthylique $C^4H^6O^2$ (alcool ordinaire), dont la formation répond à l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 6H^2 = 3C^4H^6O^2 + 3H^2O^2.$$

3° L'alcool isohexylique $C^{12}H^{14}O^2$, dont la formation répond à l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 6H^2 = C^{12}H^{14}O^2 + 5H^2O^2.$$

4° La mannite $C^{12}H^{14}O^{12}$, dont la formation répond à l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

5° L'acide lactique $C^6H^6O^6$, dont la formation répond à une simple transposition moléculaire représentée par l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^6H^6O^6 + C^6H^6O^6.$$

3. Je vais exposer la marche suivie dans mon analyse, en décrivant à la fin de ce Chapitre les produits, identiques d'ailleurs, que j'ai obtenus avec le sucre de lait. Cette description, pour ainsi dire doublement répétée, me paraît indispensable, à cause de la différence si grande qui existe dans les propriétés chimiques de la glucose, de la lactose et des glucoses qui en dérivent.

§ II. — *Formation des alcools isopropylique, éthylique et isohexylique, par hydrogénation de la glucose.*

1. Le produit de la réaction, exécutée comme il a été dit précédemment, a été neutralisé exactement par de l'acide sulfurique étendu. Je l'ai soumis ensuite à la distillation en ne recueillant qu'un volume de liquide égal

au sixième environ du volume du mélange placé dans l'appareil distillatoire. Ce premier liquide est distillé deux fois encore, en ne recueillant chaque fois que le premier huitième du produit. A la dernière distillation, on observe dans les appareils de condensation la formation de stries huileuses, et le liquide condensé est formé de deux couches, la couche inférieure étant une solution aqueuse des produits formant la couche supérieure. Ce liquide distillé est sensiblement neutre au papier de tournesol.

2. On ajoute au mélange un excès de carbonate de potasse cristallisé pour séparer l'eau des produits volatils formés. La quantité de ces produits que l'on sépare ainsi est comprise environ entre 2 et 3 pour 100 du poids de la matière employée (glucose hydratée $C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2$), ce qui correspond à une transformation de 5 pour 100 environ du poids de la matière sucrée. La concentration des liqueurs, l'emploi d'un amalgame de sodium très-riche en métal alcalin, enfin toutes les conditions qui déterminent une réaction vive et rapide sont favorables à la formation des produits volatils. La formation de ces produits est encore importante, si l'on tient compte de ce que la substance sucrée subit dans ces circonstances une transformation moléculaire portant sur une notable proportion de matière et qui, par suite, échappe à l'influence de l'hydrogène naissant.

3. Le produit volatil brut est distillé une première fois sur de la baryte anhydre, de façon à le déshydrater, puis il est soumis à plusieurs distillations fractionnées. Ce produit commence à bouillir à 76 degrés; tout passe avant 160 degrés. On observe la séparation de trois produits distincts.

Le composé le plus abondant, et qui forme les trois cinquièmes environ de la masse totale, distille entièrement de 83 à 88 degrés; il possède toutes les réactions de l'alcool isopropylique $C^6H^8O^6$. Le composé le plus volatil, pas-

sant de 76 à 80 degrés, renferme l'alcool éthylique $C^4H^6O^2$. Enfin le dernier produit est formé par l'alcool isohexylique, dont on a préparé déjà l'iodure en réduisant les alcools hexatomiques par l'acide iodhydrique.

1° *Alcool isopropylique.* — 1. Le liquide volatil entre 83 et 88 degrés est formé par l'hydrate de l'alcool isopropylique. J'en ai transformé une partie en éther iodhydrique en distillant cet alcool avec un excès d'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à zéro. La transformation en éther s'effectue dès la température ordinaire, avec élévation de température; le liquide distillé a été lavé avec une faible solution d'acide sulfureux pour enlever l'iode libre, puis desséché avec un petit fragment de potasse. Le composé passe presque entièrement à la distillation, entre 89 et 91 degrés.

2. Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. — *Composé volatil de* 89 *à* 91 *degrés.*

Matière employée	0,472 gr
Acide carbonique	0,364
Eau	0,179

II. — *Composé volatil de* 89 *à* 91 *degrés.*

Matière employée	0,2905 gr
Iodure d'argent	0,4020

III. — *Composé volatil après* 91 *degrés.*

Matière employée	0,275 gr
Iodure d'argent	0,366

Ce qui répond en centièmes à :

	I.	II.	III.	C^6H^7I.
C	21,0	»	»	21,1
H	4,2	»	»	4,1
I	»	74,7	71,9	74,7
				99,9

Les analyses I et II donnent exactement les nombres exigés par la formule de l'éther isopropyliodhydrique. Le produit volatil, après 91 degrés, contient des éthers iodhydriques plus élevés dans la série.

3. J'ai vérifié avec le composé primitif les principales propriétés de l'alcool isopropylique : telles sont la formation de l'acétone produite par l'action d'une solution étendue d'acide chromique, et surtout le caractère propre à cet alcool de former avec le chlorure de calcium hydraté une combinaison soluble dans l'eau et destructible par une faible élévation de température. A cet effet, une partie du liquide primitif, passant de 83 à 88 degrés, a été mêlée à une solution concentrée de chlorure de calcium; les deux liquides se mélangent à froid, de manière à former un liquide homogène. Dès que la température de ce mélange est portée à 45 degrés, on le voit se troubler et se séparer en deux couches distinctes, la couche supérieure renfermant le produit alcoolique. Par le refroidissement, les deux couches disparaissent de nouveau.

Cette propriété est caractéristique pour l'alcool isopropylique formé, soit par synthèse directe, par l'union du propylène C^6H^6 avec l'acide sulfurique concentré (1), soit par hydrogénation de l'acétone (2), soit enfin par la réduction de la glycérine (3). Cette propriété n'est commune à aucun autre composé neutre volatil remplissant le rôle d'alcool monoatomique.

4. Tous ces caractères réunis établissent l'identité de l'alcool $C^6H^8O^2$, formé dans l'hydrogénation des sucres avec l'alcool isopropylique.

---

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 400; 1855.

(2) Friedel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 381; 1869.

(3) Erlenmeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 305; 1863.

2° *Alcool éthylique* $C^4H^6O^2$. — 1. L'alcool ordinaire constitue le produit le plus volatil passant de 76 à 81 degrés. J'en ai transformé une partie en éther iodhydrique comme précédemment, en réunissant le produit passant avant 81 degrés aux portions les plus volatiles obtenues dans la préparation de l'éther isopropyl iodhydrique.

Les éthers iodhydriques ainsi formés distillent presque entièrement de 70 à 75 degrés.

2. Ces produits m'ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I. — *Produit volatil de 70 à 75 degrés.*

Matière employée...........	0^{gr},187
Iodure d'argent............	0,281

II. — *Produit volatil de 70 à 75 degrés.*

Matière employée...........	0^{gr},457
Acide carbonique...........	0,260
Eau......................	0,165

III. — *Produit volatil de 75 à 80 degrés.*

Matière employée...........	0^{gr},229
Iodure d'argent............	0,338

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C^4H^5I.
C.........	»	15,5	»	15,4
H.........	»	4,0	»	3,2
I.........	81,2	»	79,7	81,4
				100,0

Les analyses I et II donnent les nombres se rapportant exactement à l'éther iodhydrique; l'analyse III correspond à un mélange de ce premier composé et d'éther isopropyl-iodhydrique.

3. J'ai vérifié les principales propriétés de l'alcool ordinaire sur le composé primitif volatil de 76 à 81 degrés.

Ce produit, traité par l'acide chromique en solution, donne d'abord de l'aldéhyde, si facilement reconnaissable par ses propriétés, puis de l'acide acétique. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, cet alcool dégage une certaine quantité de gaz, dans lequel j'ai pu constater la présence de l'éthylène C^4H^4. Le gaz recueilli sur la cuve à mercure a d'abord été débarrassé des acides sulfureux et carbonique qu'il contenait au moyen de la potasse; il a été agité ensuite avec de l'acide sulfurique bouilli, qui a déterminé une absorption immédiate de gaz propylène C^6H^6. Le résidu de cette opération a été traité par le brome sur la cuve à eau. Il y a eu alors une nouvelle absorption correspondant à la formation de bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$. Le dernier résidu gazeux ne contenait plus que de l'oxyde de carbone et un peu d'air.

Telles sont les principales réactions à l'aide desquelles j'ai caractérisé l'alcool ordinaire.

3° *Alcool isohexylique* $C^{12}H^{14}O^{12}$. — Le produit le moins volatil de la réaction de l'amalgame sur la glucose, passant de 138 à 145 degrés, est formé par un hydrate de l'alcool isohexylique, qui m'a paru identique avec celui obtenu dans la réduction de la mannite et de la dulcite (mélampyrite) au moyen de l'acide iodhydrique (1).

2. L'alcool isohexylique que j'ai obtenu possède une odeur aromatique particulière, douce, et qui n'a rien de comparable avec celle de l'alcool de fermentation. Il est assez soluble dans l'eau et s'y dissout en plus forte proportion même que l'alcool amylique; il forme une couche huileuse au-dessus de ses solutions aqueuses saturées; le chlorure de calcium le sépare complétement de ses dissolutions aqueuses; le carbonate de potasse cristallisé agit de même (2).

(1) ERLENMEYER et WANKLYN, *Zeitschrift für Chemie*, t. VI, p. 274.

(2) ERLENMEYER et WANKLYN, *Journal für pracktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. [illegible]; 1863.

Je n'ai pas analysé l'alcool obtenu au moyen de la glucose ; je décrirai plus loin les propriétés de cet alcool que j'ai observées sur le produit fourni par le sucre de lait.

3. L'alcool isohexylique a été transformé en éther iodhydrique, bouillant entre 165 et 170 degrés, en chauffant cet alcool avec un excès d'acide iodhydrique très-concentré.

Ce composé convenablement purifié m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée............	0,307
Iodure d'argent...............	0,339

ou en centièmes :

$$I = 59,7 \qquad C^{12}H^{13}I = 59,9.$$

L'iodhydrate d'hexylène est un liquide incolore plus lourd que l'eau. Il s'altère un peu pendant les distillations ; chauffé à 180 degrés pendant trois heures en tubes scellés, en présence d'une solution aqueuse de potasse étendue ou même en présence de l'eau, il s'est transformé en un liquide très-mobile plus léger que l'eau, très-volatil et brûlant avec une flamme éclairante et fuligineuse ; c'est un hexylène particulier.

Cette réaction fondamentale indique que ce produit n'est pas un alcool normal, mais un alcool d'hydratation, ou bien un alcool dérivant de l'hydrogénation d'une acétone.

4. Tels sont les produits volatils que j'ai isolés de l'action de l'amalgame de sodium sur la glucose. Je vais brièvement indiquer les résultats, identiques d'ailleurs, que m'a fournis la lactose ou sucre de lait.

§ III. — *Formation d'alcools volatils par le sucre de lait.*

Les procédés de séparation et d'analyse sont les mêmes que ceux employés précédemment : je n'y reviendrai pas.

1° *Alcool isopropylique* $C^6H^8O^6$. — **1.** Le composé volatil de 83 à 88 degrés qui est le plus abondant a été redistillé une seconde fois sur la baryte anhydre ; il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée..............	0,3630 gr
Acide carbonique..............	0,6885
Eau........................	0,4200

ou en centièmes :

		$C^4H^6O^2 = C^6H^8O^2.HO$.	$C^6H^8O^2$.
C.....	51,72	52,17	60,00
H.....	12,85	13,04	13,33

Ces nombres correspondent exactement à la composition de l'alcool ordinaire, mais on sait que l'alcool isopropylique (¹) forme une combinaison stable avec l'eau $C^6H^8O^2HO$, qui est précisément celle que j'ai analysée. Le fait est d'ailleurs vérifié par l'étude de l'éther iodhydrique.

2. L'éther iodhydrique obtenu comme précédemment passe entièrement à la distillation de 89 à 93 degrés. Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée..........	0,3685 gr
	Acide carbonique...........	0,2885
	Eau......................	0,1460
II.	Matière employée...........	0,212
	Iodure d'argent.............	0,294

(¹) BERTHELOT, *loco citato*. — FRIEDEL, *loco citato*.

ou en centièmes :

	I.	II.	C^6H^7I.
C.........	21,13	»	21,17
H.........	4,40	»	4,12
I.........	»	74,93	74,71

3. L'alcool possède d'ailleurs toutes les réactions de l'alcool isopropylique. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il dégage du propylène ; par l'oxydation, il donne de l'acétone ; enfin il forme avec le chlorure de calcium et l'eau une combinaison soluble dans l'eau et dans les solutions de chlorure de calcium, destructible par la chaleur et se reformant par le refroidissement.

2° *Alcool éthylique* $C^4H^6O^2$. — C'est le produit le plus volatil passant de 76 à 80 degrés. Ce composé possède toutes les réactions de l'alcool ordinaire. Soluble dans l'eau, le carbonate de potasse cristallisé l'en sépare immédiatement ; traité par l'acide chromique, il fournit de l'aldéhyde que l'on a transformée en résine aldéhyde, puis de l'acide acétique. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il fournit de l'éthylène, que j'ai pu caractériser en faisant absorber ce gaz par le brome ; enfin, traité par l'acide iodhydrique, il donne de l'éther iodhydrique C^4H^5I, bouillant de 70 à 75 degrés. Ce produit m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière employée................	0,274
Iodure d'argent.................	0,411

ou en centièmes :

I.	C^4H^5I.
81,1	81,4

3° *Alcool isohexylique* $C^{12}H^{14}O^2$. — 1. Le composé le moins volatil produit dans l'action de l'amalgame de sodium sur la lactose est formé par un hydrate de l'alcool isohexylique. Je l'ai redistillé, une seconde fois, sur la ba-

ryte anhydre; il passe alors à la température de 140 à 145 degrés. Ce produit m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière employée	0,1615
Acide carbonique..............	0,3720
Eau........	0,1970

ou, en centièmes :

		$C^{12}H^{14}O^2HO$.	$C^{12}H^{14}O^2\frac{1}{2}HO$.
C...	62,82	64,86	62,34
H...	13,55	13,51	13,42

Les nombres trouvés répondent également à la composition de l'alcool butylique $C^8H^{10}O^2$, $C = 63,5$ et $H = 13,5$; mais le point d'ébullition de la matière ne s'accorde pas avec cette formule, et de plus toutes ses propriétés l'en distinguent.

2. Le liquide dont il s'agit et dont le point d'ébullition est voisin de 142 degrés est en réalité un hydrate d'alcool hexylique. En effet, il fournit, par l'action de l'acide iodhydrique, un iodure volatil vers 170 degrés et présentant la composition indiquée.

L'hydrate d'alcool isohexylique constitue un liquide volatil huileux tachant le papier, d'une odeur douce, toute différente de celle de l'alcool de fermentation de même composition ; il est très-notablement soluble dans l'eau ; le chlorure de calcium le sépare de ses solutions sous forme d'une couche huileuse plus légère. Cet hydrate n'est pas détruit par la baryte anhydre. Traité par l'acide iodhydrique, il forme un iodure passant entièrement de 170 à 175 degrés, identique avec le produit de la réaction de l'acide iodhydrique sur la mannite (1).

(1) ERLENMEYER et WANKLYN, *loco citato*.

3. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,293
	Acide carbonique..........	0,347
	Eau	0,182
II.	Matière employée..........	0,2205
	Iodure d'argent...........	0,2430

ce qui répond à

	I.	II.	$C^{12}H^{13}I$.
C......	33,22	»	33,96
H......	6,89	»	6,13
I.......	»	59,55	59,90

4. Cet éther iodhydrique, chauffé en tubes scellés avec de la potasse aqueuse, se dédouble immédiatement en acide iodhydrique et en un carbure d'hydrogène volatil au-dessous de 100 degrés

$$C^{12}H^{13}I = C^{12}H^{12} + HI.$$

Cette réaction est caractéristique pour les alcools d'hydratation.

5. On voit par cette analyse que les glucoses fournissent par l'action d'un même agent, l'amalgame de sodium, des produits volatils qui sont des alcools appartenant à la première série. Parmi ces composés, le plus important, celui qui se forme le plus abondamment, est l'alcool isopropylique $C^6H^8O^2$.

Dans le paragraphe suivant, je vais décrire rapidement les expériences que j'ai faites pour extraire la mannite des produits de l'hydrogénation de la glucose. Cette formation a déjà été opérée au moyen du sucre de canne interverti (¹).

§ IV. — *Formation de la mannite* $C^{12}H^{14}O^{12}$.

1. Le mode de séparation de la mannite d'avec les divers produits de la réaction est identique à celui que j'ai suivi

(¹) LINNEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 136; 1862.

pour isoler la dulcite formée avec le sucre de lait (*voir* p. 79). La liqueur, séparée du sulfate de soude et concentrée suffisamment, abandonne par le repos une grande quantité de cristaux qui, une fois purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 80 degrés, se présentent avec l'apparence et tous les caractères de la mannite retirée de la manne du frêne.

C'est une matière blanche, inodore, possédant une saveur sucrée très-prononcée; elle fond à 166 degrés en un liquide incolore se solidifiant à une température à peine inférieure. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise sans laisser de résidu. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid; l'eau, même à la température ordinaire, en dissout une notable proportion: 15 pour 100 à 14 degrés.

Les solutions aqueuses n'exercent pas d'action sensible sur la lumière polarisée. Cette propriété est remarquable en ce sens que cette matière dérive, dans le cas qui nous occupe, d'une substance unique et active. Il est difficile de supposer qu'il y ait là formation de deux mannites également actives en sens opposé, supposition que l'on eût pu admettre dans le cas de la formation au moyen du sucre de canne interverti.

J'ai poussé plus loin la comparaison de ces propriétés en transformant la mannite artificielle en un dérivé hexanitrique $C^{12}H^{8}(AzHO^{6})^{6}$, fusible à 108 degrés, explosible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, identique avec le produit dérivé de la mannite. La production de la mannite au moyen de la glucose est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^{2} = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

C'est une relation analogue à celle qui a été observée entre les aldéhydes ou les acétones et les alcools monoatomiques correspondants.

2. Il était intéressant d'étudier si la mannitane

$C^{12}H^{12}O^{10}$, composé incomplétement saturé au même titre que les glucoses, peut fixer deux équivalents d'hydrogène. On était d'autant plus autorisé à l'admettre, que l'oxyde d'éthylène, dérivé par déshydratation d'un alcool diatomique, fixe également soit deux équivalents d'eau pour régénérer le glycol, soit deux équivalents d'hydrogène pour régénérer l'alcool ordinaire à la façon des aldéhydes.

La mannitane, dans ces conditions, devrait donner naissance à un alcool pentatomique

$$C^{12}H^{12}O^{10} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{10}.$$

Je n'ai pu réussir à obtenir cette transformation. J'ai préparé la mannitane en maintenant la mannite fondue entre 220 et 230 degrés [1] et en favorisant le départ de l'eau par un courant de gaz carbonique. Dans les premiers instants, la réaction ne se produit pas ; il semble nécessaire, pour que l'action commence, qu'il y ait déjà une certaine quantité de mannitane formée. Après six heures de chauffe, on recueille une quantité d'eau correspondant environ à la transformation des deux cinquièmes de la mannite employée. On sépare la mannite de la mannitane par l'alcool absolu. J'ai déterminé le pouvoir rotatoire de cette substance. Voici les mesures que j'ai observées :

$\alpha_j = +2^\circ,52$; $+2^\circ,50$ après 24 heures;
$V = 10$ centimètres cubes;
$l = 200$ millimètres;
$p = 1^{gr},850$ matière desséchée à 130 degrés :

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_j = 6^\circ,80.$$

La mannitane en solution aqueuse n'a pas été modifiée par l'amalgame de sodium dans les diverses conditions où je me suis placé. Le produit de la réaction, après avoir été séparé de la soude et d'un peu de mannite régénérée, pré-

(1) BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 172; *Paris, 1860*.

sente toutes les propriétés du corps mis en réaction. Son pouvoir rotatoire a été déterminé de nouveau :

$\alpha_j = +3°,17$;
$l = 5$ centimètres cubes;
$V = 150$ millimètres;
$p = 1^{gr},6$ de matière desséchée à 130 degrés :

d'où

$$[\alpha]_j = 6°,60.$$

Le produit renferme encore des traces de cendres.

3. Je rappellerai également que j'ai obtenu de la mannite parmi les produits de l'hydrogénation du sucre de lait et de la galactose (*voir* p. 81). J'ai répété également mes expériences avec le sucre de canne et le sucre de canne interverti : le sucre de canne n'est pas modifié par l'amalgame de sodium dans les conditions où je me suis placé; le sucre de canne interverti m'a fourni, ainsi que M. Linnemann l'avait annoncé, de grandes quantités de mannite.

§ V. — *Recherche de l'acide lactique* $C^6H^6O^6$.

1. Les eaux mères de la préparation artificielle des alcools hexatomiques, mannite et dulcite, obtenus avec la glucose et avec la lactose, renferment encore plusieurs autres matières, parmi lesquelles se trouve l'acide lactique, dont la formation au moyen des glucoses par des procédés entièrement du ressort de la Chimie vient d'être tout dernièrement réalisée ([1]).

Je vais décrire les faits que j'ai observés et qui sont la vérification de cette transformation importante, qui vient ajouter une nouvelle preuve à celles que j'ai déjà fournies concernant la constitution des sucres.

2. Le liquide résidu de la préparation faite avec la glucose dans le but de séparer la mannite a été traité par l'acétate

([1]) Hoppe-Seyler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 346; 1872.

de plomb neutre, par le sous-acétate de plomb, puis enfin par le sous-acétate de plomb ammoniacal. Les divers précipités ainsi formés contiennent tous une certaine quantité d'acide lactique, mais la proportion la plus abondante de ce produit se trouve dans la liqueur séparée du dernier précipité. Cette liqueur a été traitée par l'hydrogène sulfuré pour enlever le plomb, puis évaporée à siccité. Ce produit renferme l'acide lactique à l'état de sel de soude; on l'étend d'eau, on l'acidule par de l'acide chlorhydrique et on l'agite à plusieurs reprises avec de l'éther qui dissout l'acide acétique et l'acide lactique.

La solution éthérée a été évaporée longtemps au bain-marie de façon à enlever tout l'acide acétique, puis le résidu acide a été transformé en sel de baryte; le sel de baryte a été purifié par plusieurs solutions dans l'alcool concentré; je l'ai finalement transformé en sel de zinc, en ajoutant à une de ses solutions aqueuses la quantité équivalente de sulfate de zinc. La solution de sel de zinc abandonne par l'évaporation des cristaux de lactate de zinc ordinaire hydraté, peu soluble dans l'eau froide

$$C^6H^5ZnO^6 3HO.$$

3. J'ai analysé ce produit après l'avoir fait recristalliser dans l'eau.

Matière employée	0,425
Eau de cristallisation	0,079
Oxyde de zinc	0,116

L'oxyde de zinc transformé en sulfate a donné un poids de sulfate correspondant.

Cela donne en centièmes :

		$C^6H^5ZnO^6 3HO$.
Eau de cristallisation	18,6	18,1
Oxyde de zinc	27,3	27,5

4. Le lactate de zinc ainsi obtenu est peu soluble dans l'eau, $\frac{1}{50}$ environ. Il se décompose par la chaleur en se bour-

souflant et en dégageant des vapeurs empyreumatiques; l'acide lactique combiné à la soude fournit, avec une quantité appropriée de chlorure de calcium, des cristaux de lactate de chaux facilement reconnaissables. Les eaux mères du lactate de zinc renferment également une certaine quantité d'un second sel de zinc, assez soluble dans l'alcool à 75 pour 100, et que je n'ai pas encore analysé.

5. L'acide lactique est un produit important de l'action de l'amalgame de sodium sur les solutions de glucose ou de sucre de lait. Sa formation est due à l'action de la soude formée sur la matière sucrée, comme cela a lieu dans les expériences décrites par M. Hoppe-Seyler.

CHAPITRE IV.

TRANSFORMATION DE L'ACÉTONE EN UN CARBURE D'HYDROGÈNE ISOMÉRIQUE AVEC L'HYDRURE D'HEXYLÈNE.

1. Les expériences précédentes indiquent que les glucoses peuvent, dans de certaines conditions et par l'emploi de procédés exclusivement chimiques, se dédoubler en formant des composés neutres moins élevés dans la série des composés organiques, et spécialement en alcools hexylique, isopropylique et éthylique; il semble donc que les glucoses résultent de la réunion intime de deux molécules propyliques, renfermant chacune 6 équivalents de carbone, comme l'alcool isopropylique.

Les relations déjà signalées par M. Berthelot entre la glycérine et les glucoses, ainsi que la transformation qu'il a observée, du premier principe en un sucre véritable, transformation opérée par fermentation [1], sont conformes à cette manière de voir. Mais il faudrait la confirmer par des synthèses chimiques opérées à l'aide de principes qui renferment 6 équivalents de carbone.

---

[1] BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 369; 1854. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, livre III.

2. Les expériences que je vais décrire ont été entreprises dans cette direction; elles ont été faites avec un dérivé de l'alcool isopropylique, c'est-à-dire avec son aldéhyde, l'acétone, lequel présente, comme les aldéhydes, une grande aptitude à éprouver des condensations moléculaires; c'est par cette voie que l'on a formé notamment la pinacone $C^{12}H^{14}O^{4}$.

On sait, en effet, que la pinacone s'obtient, en même temps que l'alcool isopropylique, par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone ([1]). Il existe peu de réactions dans lesquelles la pinacone conserve le même nombre d'équivalents combinés. Ainsi, toutes les fois que l'on essaye d'oxyder ce corps en employant les procédés ordinaires, on le transforme de nouveau en acétone, substance qui a servi à le produire. J'ai réussi cependant à le transformer en un carbure d'hydrogène renfermant 12 équivalents de carbone $C^{12}H^{14}$.

3. J'ai traité l'hydrate de pinacone cristallisé

$$C^{12}H^{14}O^{4} + 7H^{2}O^{2}$$

par 25 fois son poids d'acide iodhydrique en solution de densité égale à 2; le mélange a été maintenu plusieurs heures à la température de 150 à 160 degrés en tubes scellés. On a distillé le produit, en recueillant les premières portions tant qu'il passe des gouttelettes huileuses; on l'a décoloré par l'acide sulfureux, neutralisé par un peu de potasse solide, desséché, puis soumis à la distillation fractionnée.

On sépare ainsi le mélange en trois portions : la première commence à distiller vers 110 degrés; elle est formée en grande partie de pinacoline $C^{12}H^{12}O^{2}$ mêlée de produits iodés; la seconde partie, qui forme les trois quarts du pro-

---

([1]) Staedler, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 22; 1859. — Friedel, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 390; 1869.

duit total, distille entièrement entre 142 et 145 degrés; la dernière portion, la moins abondante d'ailleurs, contient des composés très-condensés dont le point d'ébullition est placé au-dessus de 200 degrés.

L'hydrate de pinacone traité par l'iode et le phosphore en présence de l'eau et à la température de l'ébullition, m'a fourni les mêmes produits, seulement le composé que l'on obtient ainsi renferme une plus forte proportion de produits volatils avant 140 degrés.

1° *Dipropylène iodé* (*hexylène iodé*) $C^{12}H^{11}I$. — 1. C'est le produit le plus abondant de la réaction; son point d'ébullition est situé entre 142 et 145 degrés. Après avoir été décoloré, il a été soumis à l'analyse; il m'a donné les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,242
	Iodure d'argent	0,258
II.	Matière employée	0,494
	Acide carbonique	0,633
	Eau	0,289

ou, en centièmes :

	I.	II.	$C^{12}H^{11}I$.
C	»	34,9	34,3
H	»	6,5	5,2
I	57,6	»	60,5

2. Les nombres donnés par l'analyse s'écartent sensiblement des nombres exigés par la formule. Le produit analysé renferme environ 1 pour 100 d'oxygène; cela tient à la difficulté de purifier le dipropylène iodé, ce composé s'altérant toujours un peu pendant les distillations; j'ai d'ailleurs vérifié sa composition par l'étude de ses réactions et de ses dérivés. Il se forme d'après l'équation

$$C^{12}H^{14}O^{4} + HI = C^{12}H^{11}I + 2H^{2}O^{2}.$$

3. Le dipropylène iodé est un liquide plus lourd que l'eau, insoluble dans ce véhicule; son odeur est masquée par l'odeur de petites quantités de pinacoline; il paraît distiller

à 145 degrés, mais en se décomposant. Traité par le zinc et l'acide chlorhydrique, il se transforme en partie en un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{12}$, plus léger que l'eau, volatil avant 100 degrés et qui fixe deux équivalents de brome en fournissant un composé bromé $C^{12}H^{12}Br^2$, liquide à la température ordinaire.

Le dipropylène iodé se transforme en un carbure d'hydrogène saturé, l'hydrure de dipropylène, quand on le chauffe plusieurs heures à la température de 270 degrés avec l'acide iodhydrique.

2° *Hydrure de dipropylène* $C^{12}H^{14}$. — 1. J'ai préparé ce composé en chauffant pendant trois heures, à la température de 270 degrés, une partie de dipropylène iodé et 30 parties en poids d'acide iodhydrique en solution de densité égale à 2. A l'ouverture des tubes, il se dégage une petite quantité d'un gaz inflammable et brûlant avec une flamme très-éclairante : c'est probablement de l'hydrure de propylène C^6H^8.

Le liquide surnageant l'acide iodhydrique est à peine teinté par l'iode, tandis que la solution acide est presque noire; il est excessivement mobile et très-volatil; soumis à la distillation, il fournit un produit volatil entre 58 et 60 degrés et formant les $\frac{4}{5}$ du produit total. Le résidu est formé d'un mélange de carbures qui ne commencent à distiller qu'après 130 degrés.

2. Le composé, distillant à 59 degrés, m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière employée........	0,1795
Acide carbonique........	0,5510
Eau..................	0,2710

ou, en centièmes :

		$C^{12}H^{14}$.
C............	83,7	83,7
H............	16,7	16,2

J'ai pris la densité de vapeur de ce composé par la méthode

de Gay-Lussac, modifiée par M. Hoffmann, à la température de 100 degrés.

Poids de la matière..................	$p = 0,079$
Volume occupé par la vapeur.........	$V = 101^{cc}$
Colonne de mercure soulevé..........	$h = 558^{mm}$
Hauteur barométrique................	$H = 762^{mm}$
Tension de la vapeur de mercure à 100°..	$\alpha = 0^{m},7$

On en déduit la valeur de

$$\Delta a = 2,945, \text{ calculé } 2,976.$$

3. L'hydrure de dipropylène se forme en vertu de l'équation

$$C^{12}H^{11}I + 3H = I + C^{12}H^{14}.$$

Il possède l'odeur des carbures volatils contenus dans les pétroles, mais cette odeur est moins pénétrante; il est volatil entre 58 et 60 degrés sous la pression normale; il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel.

Mis en contact à la température ordinaire, soit avec l'acide sulfurique concentré, soit avec l'acide nitrique fumant ou le brome, il ne se combine pas immédiatement avec ces divers agents.

Cet hydrure d'hexylène se différentie de celui obtenu en fixant de l'hydrogène sur la benzine par le point d'ébullition, qui est de 10 degrés inférieur; l'hydrure d'hexylène de la benzine commence à bouillir à 68 degrés seulement. Le composé que j'ai obtenu paraît être identique avec celui qui se produit dans l'action, à la température de 270 degrés, de l'acide iodhydrique sur le diallyle. J'ai obtenu de même un carbure bouillant à 58 degrés, en traitant la mannite et la dulcite par le même agent.

3° *Bromure de dipropylène bromé* $C^{12}H^{10}Br^2Br^2$. — 1. J'ai obtenu ce composé en faisant tomber goutte à goutte du brome sur du dipropylène iodé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus réaction. La réaction est très-violente; l'iode est mis

en liberté; il y a en même temps formation d'acide bromhydrique

$$C^{12}H^{11}I + 5Br = C^{12}H^{10}Br^{4} + HBr + I.$$

Après un contact d'un quart d'heure avec le brome en excès, on lave le produit qui est solide avec de l'acide sulfureux pour enlever le brome, on l'exprime entre des doubles de papier à filtrer pour le débarrasser de traces d'un composé huileux très-coloré, et on le fait cristalliser dans le chloroforme; par l'évaporation de ce dissolvant, le composé se dépose sous forme de beaux cristaux incolores et très-denses.

2. Le composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants:

I.	Matière employée	0gr,2625
	Acide carbonique	0,1665
	Eau	0,0640
II.	Matière employée	0,272
	Bromure d'argent	0,518

ou, en centièmes :

	I.	II.	$C^{12}H^{10}Br^{4}$.
C	17,3	»	17,9
H	2,7	»	2,4
I	»	79,3	79,6

3. Le bromure de propylène bromé est bien cristallisé; il fond à 142 degrés, en émettant des vapeurs qui irritent vivement les muqueuses et qui provoquent le larmoiement; il commence à se sublimer d'une façon sensible vers 100 degrés; une chaleur plus élevée le détruit. Il est très-soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau.

C'est un isomère du tétrabromure de diallyle $C^{12}H^{10}Br^{4}$, dont il se distingue par toutes ses propriétés physiques.

4. Ainsi qu'on le voit, j'ai réussi à transformer l'acétone $C^{6}H^{6}O^{2}$, c'est-à-dire un composé propylique, en un carbure d'hydrogène renfermant deux groupements propyliques, carbure qui se produit également quand on pousse

jusqu'au dernier terme la réduction des alcools hexatomiques $C^{12}H^{14}O^{12}$. J'ai également obtenu de cette façon un certain nombre de composés dérivés de ce carbure et renfermant 12 équivalents de carbone dans leur molécule, comme les matières sucrées. Cette réaction est inverse de celle qui se produit dans l'hydrogénation des sucres par l'amalgame de sodium.

(*La suite prochainement.*)

NOUVEAU PROCÉDÉ DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CUIVRE ET DU SUCRE;

PAR M. FRÉDÉRIC WEIL.

On sait que les méthodes volumétriques employées jusqu'ici pour le dosage du cuivre laissent beaucoup à désirer sous le rapport de l'exactitude et de la simplicité dans l'exécution. En particulier, la présence de beaucoup de métaux étrangers, qui presque toujours accompagnent le cuivre dans les minerais ou dans les alliages, rend leur application ou tout à fait impossible ou très-laborieuse. C'est ce qui m'a conduit à publier un procédé qui, comme une longue pratique me l'a appris, réunit les avantages de l'exactitude et d'une exécution facile et prompte, en présence même des autres métaux et des corps étrangers.

Voici les principes qui servent de base à mon procédé :

1° En présence d'un excès d'acide chlorhydrique libre, et à l'ébullition, les moindres traces de bichlorure de cuivre sont décelées par la couleur verdâtre de la solution.

Plus l'acide chlorhydrique libre prédomine, plus la couleur du liquide est prononcée.

2° Les solutions aqueuses des sels d'oxyde de cuivre, avec addition d'acide chlorhydrique, sont instantanément réduites à l'ébullition, par le protochlorure d'étain, à l'état de solutions complétement incolores de protochlorure de cuivre.

La formule de la réaction est

$$2\,CuCl + SnCl = Cu^2Cl + SnCl^2.$$

Au moment où, grâce à l'addition du chlorure d'étain, la couleur verte du bichlorure de cuivre a tout à fait disparu et que la solution est devenue tout à fait incolore, la réaction est terminée. La totalité du bichlorure de cuivre est alors transformée en protochlorure de cuivre incolore, et celle du protochlorure d'étain en bichlorure également incolore.

Une seule goutte de la solution de protochlorure d'étain ajoutée en excès peut être décelée avec facilité dans la dissolution dont il s'agit, au moyen d'une goutte de bichlorure de mercure, qui l'accuse par le précipité blanc de calomel qu'elle produit dans ces circonstances.

Le volume d'une solution de protochlorure d'étain exactement titrée, nécessaire pour la décoloration complète de la solution verte de cuivre, portée à l'ébullition, indique par conséquent la quantité de cuivre contenue dans la solution, lorsqu'on suit exactement le mode d'exécution du titrage décrit ci-dessous.

La fin de la réaction est caractérisée très-rigoureusement par le point de décoloration du liquide. Néanmoins, pour se mettre à l'abri de toute erreur, on peut déterminer la fin de la réaction selon la méthode développée également plus bas, au moyen du bichlorure de mercure.

En présence du fer, la quantité de protochlorure d'étain employée correspond naturellement à la somme du cuivre et du fer; mais je décrirai trois méthodes différentes pour titrer le cuivre par ce procédé avec la plus grande exactitude, malgré la présence du fer.

I. — Préparation et conservation de la liqueur de protochlorure d'étain.

On dissout à peu près 6 grammes d'étain pur sous forme

de feuilles dans un grand excès, environ 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. La dissolution se fait d'après le procédé connu, à l'ébullition, et après l'addition d'un gros fil de platine. Puis, avec de l'eau distillée bouillie, on complète au litre la solution du protochlorure d'étain ainsi obtenue, et on la conserve dans un flacon en verre à large col sous une couche de pétrole. Le flacon est muni d'un siphon en verre avec pince de Mohr pour faire écouler; d'un tube à air et d'un tube à entonnoir pour remplir.

Quoique ces précautions suffisent pour conserver le protochlorure d'étain pendant une journée environ à l'abri de l'oxydation, le titre de la solution doit néanmoins être déterminé à nouveau, avant chaque série d'expériences. Cette opération n'exige d'ailleurs que quelques minutes, et rend, à vrai dire, tout à fait superflue la conservation sous le pétrole ou dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique; un flacon bien bouché suffit.

On peut aussi préparer la solution d'étain en dissolvant environ 16 à 20 grammes de protochlorure d'étain cristallisé dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue, après avoir été rendue limpide par filtration, est complétée au litre par une addition d'eau distillée bouillie et d'environ 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur.

II. — Détermination du titre de la solution de protochlorure d'étain.

Du sulfate de cuivre cristallisé et chimiquement pur est pulvérisé et desséché par pression entre des feuilles de papier buvard. On en pèse exactement $7^{gr},867 = 2$ grammes de cuivre pur.

On dissout dans l'eau distillée et l'on complète avec de l'eau jusqu'à la marque de 500 centimètres cubes.

La dissolution normale de cuivre ainsi obtenue et bien

mélangée est conservée dans un flacon en verre bien bouché.

A l'aide d'une pipette, on introduit alors 25 centimètres cubes de cette solution de cuivre = $0^{gr},1$ de cuivre pur dans un matras en verre blanc, jaugeant environ 100 centimètres cubes. On ajoute 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et pur, ce qui fait virer la dissolution bleue au vert intense, et l'on porte le tout à l'ébullition sur un petit bain de sable ou une plaquette de tôle mince. On remplit ensuite une burette, divisée en dixièmes de centimètre cube, jusqu'au zéro avec la solution d'étain, et l'on verse celle-ci rapidement dans la dissolution bouillante de cuivre, jusqu'à ce que la couleur verte ait presque entièrement disparu; puis on ajoute, goutte à goutte, du protochlorure d'étain, jusqu'à ce que la liqueur soit incolore comme de l'eau distillée. Aussitôt que ce point est atteint, on fait encore passer 5 ou mieux 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur dans le matras, et, dans le cas où cette addition ferait naître une très-légère coloration, on ajouterait de nouveau, goutte à goutte, du protochlorure d'étain, jusqu'à décoloration complète.

On peut d'ailleurs s'assurer que la fin de la réaction a été réellement atteinte, ce qui est nécessaire lorsqu'on a ajouté seulement 10 centimètres cubes, *et non pas dans le cas où l'on a ajouté* 20 *centimètres cubes d'acide chlorhydrique*. A cet effet, on introduit 1 centimètre cube de la solution incolore dans un tube à réaction fermé d'un bout, on en refroidit le contenu dans de l'eau fraîche, et l'on y fait tomber quelques gouttes d'une dissolution aqueuse et concentrée de bichlorure de mercure. On agite et, s'il n'en résulte aucun trouble, on verse encore une goutte de protochlorure d'étain dans la solution bouillante de cuivre renfermée dans le matras.

On essaye de nouveau avec le bichlorure de mercure, et aussitôt qu'un essai se trouble sensiblement, on note le volume de la liqueur de protochlorure d'étain

employé, et l'on en déduit $\frac{1}{2}$ dixième de centimètre cube.

Pour me convaincre de la sensibilité de cette réaction, j'ai mélangé 25 centimètres cubes d'eau distillée, 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et $\frac{1}{2}$ dixième de centimètre cube de protochlorure d'étain.

$\frac{1}{2}$ centimètre cube de ce mélange fut manifestement troublé par l'addition d'une goutte de la dissolution de bichlorure de mercure, ce qui justifie la déduction de $\frac{1}{2}$ dixième de centimètre cube indiquée ci-dessus.

Si l'on a employé dans cet essai 16 centimètres cubes du chlorure d'étain, ce volume correspond à $0^{gr},1$ de cuivre pur, et par conséquent constitue le titre de la liqueur de protochlorure d'étain.

III. — Titration d'une combinaison quelconque de cuivre qui ne renferme ni fer ni nickel.

On pèse 4 grammes de la substance réduite en poudre ou divisée en raclures, et on les dissout à l'aide de l'acide azotique concentré dans un ballon à long col. On chasse ensuite tout l'acide azotique, d'après le mode connu, avec un excès d'acide sulfurique, ou, s'il y a de l'argent, avec un excès d'acide chlorhydrique; puis on ajoute de l'eau, et le tout est versé dans un cylindre gradué et complété à 500 ou à 250 centimètres cubes avec de l'eau distillée, suivant que l'on prévoit que la substance à titrer est riche ou pauvre en cuivre. Par l'agitation, on mélange bien la liqueur. S'il y avait des substances insolubles, telles que silice, sulfate de plomb, acide stannique, chlorure d'argent, etc., il n'est pas nécessaire de les séparer par filtration, car elles se déposent rapidement au fond du cylindre gradué. On procède à la titration avec 25 centimètres cubes de la liqueur limpide après l'addition de 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, et l'on opère en général tout comme il a été déjà indiqué § II pour la détermination du titre de la liqueur de protochlorure.

Exemple. — 2 grammes d'un alliage très-riche en cuivre occupent en dissolution 250 centimètres cubes; 25 centimètres cubes de cette liqueur exigent 25,43 centimètres cubes de protochlorure d'étain, dont le titre est 16,2 centimètres cubes pour $0^{gr},1$ de cuivre pur.

25 centimètres cubes de la liqueur renferment par conséquent $0^{gr},1569$ de cuivre pur. La prise d'essai de 2 grammes (= 250 centimètres cubes) renferme donc

$$0,1569 \times 10 = 1^{gr},569 \text{ de cuivre,}$$

et par suite, dans 100 grammes de l'alliage, il y a

$$1,569 \times 50 = 78,45 \text{ de cuivre pour 100.}$$

IV. — Titration d'une combinaison quelconque de cuivre, qui renferme aussi du fer.

A. — *Premier procédé.* Le titrage sur 25 centimètres cubes de la liqueur se fait comme il a été dit dans le § III. Le matras où se fait la titration doit jauger environ 150 centimètres cubes.

Après avoir noté le volume total du protochlorure d'étain employé, on procéde sur une autre quantité de la même solution à la titration du fer. On introduit 25 ou 50 centimètres cubes de la dissolution sulfurique avec beaucoup d'eau dans un ballon d'une capacité d'environ 100 à 250 centimètres cubes. On ajoute du zinc métallique pur et un fil de platine et l'on chauffe jusqu'à réduction complète du peroxyde de fer en protoxyde. Tout le cuivre se dépose presque instantanément à l'état métallique avec l'étain, le plomb, l'arsenic, s'il y en a. La liqueur incolore décantée est titrée à la manière ordinaire, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse, ce qui fait connaître la quantité de fer.

Le perchlorure de fer étant réduit comme le bichlorure de cuivre par le protochlorure d'étain, d'après les formules

$$Fe^2Cl^3 + SnCl = 2FeCl + SnCl^2,$$

et

$$2\,CuCl + SnCl = Cu^2Cl + SnCl^2,$$

on conclut le titre pour fer de la liqueur de protochlorure d'étain du résultat de l'expérience faite pour déterminer son titre pour cuivre. A l'aide d'une proportion, on connaît le volume de protochlorure d'étain qui a servi dans la première titration pour la réduction du peroxyde de fer en protoxyde. Après déduction de ce volume, du volume total du protochlorure d'étain employé, on calcule la quantité de cuivre.

Exemple. — 4 grammes d'un minerai de cuivre ferrifère occupent 250 centimètres cubes en dissolution; 25 centimètres cubes de cette liqueur exigent $26^{cc},75$ de protochlorure d'étain, dont le titre est 16,2.

D'autre part, la titration au permanganate de potasse a prouvé que 25 centimètres cubes de la même liqueur renferment $0^{gr},0809$ de fer.

Le titre pour fer de la solution d'étain ci-dessus est $18^{cc},34$ pour $0^{gr},1$ de fer, car

1 équivalent de cuivre	:	1 équivalent de fer	=	cuivre	:	x fer
31,7	:	28	=	0,1	:	0,0883

$0^{gr},1$ de cuivre correspond donc à $0^{gr},0883$ de fer $= 16^{cc},2$ de chlorure d'étain,

$0^{gr},1$ de fer correspond par conséquent à $18^{cc},34$ de protochlorure d'étain, et $0^{gr},0809$ de fer à $14^{cc},837$ de chlorure d'étain. On a donc

	Chlorure d'étain.
	cc
Pour cuivre et fer réunis	26,750
A déduire pour fer seul....... ..	14,837
Reste pour cuivre	11,913

25 centimètres cubes de la solution renferment donc $0^{gr},0735$ de cuivre, car

4 grammes de minerai = 250 centimètres cubes renferment, par conséquent, $0^{gr},735$ de cuivre, et, par suite, 100 grammes de minerai renferment $18^{gr},38$ pour 100 de cuivre.

B. — *Deuxième procédé de titrage du cuivre en présence du fer.* Sans recourir à la dissolution titrée de caméléon pour déterminer le fer, la titration pour cuivre s'exécute avec facilité par la méthode suivante :

On précipite, comme il a été dit, à l'aide du zinc, tout le cuivre à l'état métallique. On décante et on lave à l'eau le précipité qui, outre le cuivre, renferme tous les métaux précipitables par le zinc; ensuite on les transforme en sulfates ou en chlorures.

On titre enfin avec du protochlorure d'étain 25 centimètres cubes de cette dissolution, auxquels on ajoute 10 à 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, et l'on trouve ainsi directement la quantité de cuivre renfermée dans le minerai, sans qu'il soit nécessaire de doser le fer.

C. — *Troisième procédé de titrage du cuivre en présence du fer.* On détermine dans 25 centimètres cubes de la solution cuprifère la quantité totale de chlorure d'étain titré, nécessitée par le cuivre et le fer. On précipite ensuite le cuivre dans une autre portion de 25 centimètres cubes de la même solution à l'aide du zinc.

La liqueur incolore, séparée du précipité par décantation, renferme le fer à l'état de protoxyde.

On le fait passer à l'état de peroxyde en y ajoutant quelques petits fragments de permanganate de potasse en cristaux. On fait bouillir pendant quelques minutes, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus l'odeur de chlore et que la couleur rouge-cerise due au permanganate en excès ait fait place à la couleur jaune rougeâtre des sels de peroxyde de fer. On ajoute alors la liqueur titrée de chlorure d'étain à la solution bouillante de peroxyde de fer jusqu'à décoloration complète.

En défalquant enfin ce dernier volume de chlorure d'étain du volume total exigé pour l'ensemble du cuivre et du fer, on a la quantité de chlorure d'étain correspondant au

cuivre seul et par suite la quantité de cuivre renfermée dans la prise d'essai.

V. — Titration d'une combinaison quelconque de cuivre, qui renferme du nickel.

La coloration verte des sels de nickel empêche la décoloration complète par le protochlorure d'étain d'une dissolution de cuivre renfermant du nickel. On pourra néanmoins procéder comme on l'a indiqué, mais ce ne sera plus la décoloration qui marquera la fin de la réaction : ce sera l'indice fourni par le bichlorure de mercure.

Je préfère néanmoins, surtout avec des alliages et des minerais riches en nickel, employer l'un des deux procédés que je vais indiquer :

1° L'essai pesant 4 grammes est dissous dans l'acide azotique ou dans l'eau régale avec excès d'acide chlorhydrique. Avec du carbonate de soude on neutralise la presque totalité de l'acide libre, mais de sorte qu'il ne se forme pas de précipité permanent. On y verse de l'eau froide et l'on secoue énergiquement après addition d'un excès de carbonate de baryte fraîchement préparé et délayé dans l'eau pour en faire un lait. On ajoute également du chlorhydrate d'ammoniaque pour être certain de la séparation complète du nickel et du cuivre. Par décantation, on sépare ensuite le précipité qui renferme tout le cuivre à l'état d'hydrate d'oxyde de cuivre, et, s'il y a du fer, tout le fer à l'état d'hydrate d'oxyde de fer. La liqueur retient tout le nickel en dissolution. Le précipité bien lavé est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, et l'on procède à la titration du cuivre d'après la méthode décrite.

2° On peut également titrer le cuivre, dans les composés nickelifères, au moyen du deuxième procédé B, § IV, applicable aux substances ferrifères, attendu que le nickel n'est pas précipité par le zinc de ses dissolutions acides.

OBSERVATION.

La présence de l'arsenic ne nuit point à ce titrage du cuivre, car l'acide arsénique n'est réduit ni par le protochlorure d'étain ni par le protochlorure de cuivre pendant l'opération. En présence du cobalt, on procéderait comme avec les composés qui renferment du nickel.

VI. — Analyses a l'appui.

1° *Titrage du sulfate de cuivre pur cristallisé.*

500^{cc} de solution $= 7^{gr},867$ $CuO, SO^3 + 5HO$ $= 2^{gr}$ de cuivre pur.

		Chlorure d'étain.
		cc
a.	25^{cc} (+ acide chlorhydrique) exigèrent...	16,25
b.	25 » » » ...	16,20
c.	25 » » » ...	16,20

Donc

$0^{gr},1$ de cuivre pur = 16,20 de chlorure d'étain.

2° *Titrage d'une solution renfermant des quantités connues de cuivre et de fer.*

500 centimètres cubes de cette solution renfermaient exactement 2 grammes de cuivre pur et 2 grammes de fer pur.

		Protochlorure d'étain.
		cc
a.	25^{cc} (+ acide chlorhydrique) exigèrent...	34,600
b.	25 » » » ...	34,650
	En moyenne...............	34,625

Par suite

	Protochlorure d'étain.
	cc
$0^{gr},1$ de cuivre + $0^{gr},1$ de fer......	= 34,625
A déduire pour $0^{gr},1$ de fer	18,340
Reste pour $0^{gr},1$ de cuivre.....	16,285

Il s'ensuit :

Trouvé, 50,25 pour 100 de cuivre, au lieu de 50 pour 100.

3° *Titrage d'une solution renfermant des quantités connues de cuivre, fer et étain.*

500 centimètres cubes de cette solution renfermaient exactement :

	gr
Cuivre............	1,0
Fer..............	0,5
Étain.............	0,5
Total........	2,0

des trois métaux.

	Chlorure d'étain.
a. 25 cc (+ acide chlorhydrique) exigèrent...	12,750 cc
b. 25 » » » ...	12,700
En moyenne...............	12,725

Donc

	Chlorure d'étain.
$0^{gr},05$ de cuivre $+ 0^{gr},025$ de fer ($+ 0^{gr},025$ d'étain) $=$	12,725 cc
A déduire pour $0^{gr},025$ de fer....................	4,580
Reste pour $0^{gr},05$ de cuivre..........	8,145

Il s'ensuit que :

Trouvé, 50,25 pour 100 de cuivre, au lieu de 50 pour 100.

4° *Titrage d'un minerai de cuivre pyriteux.*

4 grammes de minerai occupaient 250 centimètres cubes en dissolution sulfurique.

	Chlorure d'étain.
a. 25 cc. (+ àcide chlorhydrique).....	= 26,70 cc
b. 25 » »	= 26,80
En moyenne...........	26,75

Le titrage du fer par le caméléon a donné :

25^{cc} de solution sulfurique $= 0^{gr},0809$ de fer $= 14^{cc},837$ de protochlorure d'étain.

Il s'ensuit :

		Chlorure d'étain.
25^{cc} de dissolution pour cuivre et fer réunis..	=	26^{cc},750
25 de dissolution pour fer seul...........	=	14,837
Reste pour cuivre seul........		11,913

Résultats :

Trouvé à l'aide de l'analyse quantitative ordinaire par les pesées.		Trouvé à l'aide du procédé volumétrique.	
Cuivre...	18,34 p. 100	Cuivre...	18,38 p. 100
Fer......	20,10 p. 100	Fer......	20,25 p. 100

5° *Titrage d'un bronze composé de cuivre, zinc, étain et plomb.*

2 grammes de ce bronze ont été ramenés à 250 centimètres cubes en dissolution sulfurique.

		Protochlorure d'étain.
a. 25^{cc} (+ acide chlorhydrique).....	=	25^{cc},50
b. 25 » »	=	25,35
En moyenne............		25,43

Résultats :

Trouvé à l'aide de l'analyse quantitative ordinaire par les pesées.		Trouvé à l'aide du procédé volumétrique.	
Cuivre...	78,56 p. 100	Cuivre...	78,45 p. 100

6° *Titrage d'un métal blanc composé de cuivre, zinc et nickel.*

2 grammes de cet alliage, transformés en chlorures, ont été traités par le carbonate de baryte. Le précipité a été ramené à 250 centimètres cubes en dissolution chlorhydrique.

	Chlorure d'étain.
a. 25^{cc} (+ acide chlorhydrique) exigèrent...	20^{cc},40
b. 25 » » » ...	20,30
En moyenne.................	20,35

Résultats :

Trouvé à l'aide de l'analyse quantitative ordinaire par les pesées.		Trouvé à l'aide du procédé volumétrique.	
Cuivre....	62,5 p. 100	Cuivre....	62,8 p. 100

VII. — Nouveau procédé de dosage volumétrique du glucose et du sucre de canne.

On fait réagir, selon le mode généralement adopté, une certaine quantité de la solution sucrée qu'il s'agit de titrer, sur un volume déterminé de la liqueur titrée de Fehling, mais en ajoutant un excès de cette dernière liqueur, de sorte que le mélange reste coloré en bleu après la fin de la réaction.

On sépare par décantation et filtration le protoxyde de cuivre précipité de la solution renfermant l'oxyde de cuivre ajouté en excès. Après acidification de cette liqueur par un grand excès d'acide chlorhydrique, on y titre le cuivre à l'aide du procédé décrit ci-dessus. En défalquant cette quantité de cuivre de la quantité totale renfermée dans le volume de la liqueur Fehling employée, le reste représente la quantité de cuivre réduite par le sucre. On trouve alors, à l'aide d'une simple proportion, la quantité de sucre renfermée dans la prise d'essai, attendu que 180 grammes de glucose ($C^{12}H^{12}O^{12}$), ou bien 171 grammes de sucre de canne ($C^{12}H^{11}O^{11}$), réduisent 397 grammes d'oxyde de cuivre, correspondant à 317 grammes de cuivre métallique.

MÉMOIRE SUR LA POUDRE DE BLANCHIMENT;

Par M. F. CRACE-CALVERT.

Un des progrès les plus considérables que la Science ait fait faire à l'Industrie consiste dans l'application du chlore au blanchiment des tissus. Berthollet, à qui revient

l'honneur d'avoir utilisé le premier les propriétés décolorantes de ce gaz, l'employa d'abord à l'état gazeux, puis en dissolution dans l'eau; mais les exhalaisons qui se produisaient rendirent presque impossible l'application industrielle du nouveau procédé.

Les travaux de Berthollet furent le point de départ de nombreuses découvertes. En faisant passer le chlore dans une dissolution alcaline, on évitait en partie les inconvénients que présentait le chlore libre; les produits ainsi obtenus, l'eau de Javelle et l'eau de Labarraque reçurent des applications importantes, mais limitées. En 1793, MM. Tennant, Knox et Cie, de Glascow, ayant obtenu un produit solide par l'action du chlore sur la chaux hydratée, ce nouveau produit fut, au contraire, bientôt généralement employé dans l'industrie sous le nom de poudre de blanchiment. Constatons que les chimistes de Glascow ont rendu hommage de leur découverte à Berthollet, en lui envoyant une série d'échantillons blanchis par le nouveau procédé, seule récompense qu'il ait reçue de l'industrie pour ses belles recherches.

Il est remarquable que le nouveau produit découvert en 1793 soit resté sans être étudié sérieusement jusqu'en 1817. A cette époque, Welter [1] publia un Mémoire sur la poudre de blanchiment, qu'il considérait comme composée d'un demi-chlorure qui, traité par l'eau, abandonnait une partie de sa chaux pour former une dissolution de chlorure neutre.

Plus tard, le Dr Ure lui a donné une autre composition; il admettait qu'en traitant par l'eau la poudre de blanchiment, il se formait deux combinaisons, l'une avec grand excès de chlore soluble dans l'eau, l'autre avec grand excès de chaux insoluble dans l'eau; mais, dans cette occasion, les travaux de ce chimiste n'inspirent pas de confiance.

On comprendra qu'il était difficile d'obtenir à cette époque la véritable composition de ce produit, en se rap-

---

[1] Mémoire de M. Welter (*Annales de Chimie et de Physique*, t. VI, p. 383; année 1817.

pelant qu'il y a une vingtaine d'années les meilleures poudres de blanchiment marquaient 25 à 27 pour 100 de chlore, tandis que celles sur lesquelles j'ai opéré en contenaient 34 à 36 pour 100.

Depuis ces travaux l'opinion des chimistes s'était partagée entre la théorie des chlorures d'oxyde et la théorie des chlorures métalliques mêlés avec de l'hypochlorite de chaux. Ce dernier sel n'ayant été ni isolé, ni étudié à l'état de mélange avec les chlorures métalliques, la théorie des hypochlorites, quoique beaucoup plus vraisemblable, n'en restait pas moins problématique. C'est alors que le beau travail de M. Balard sur la production et les propriétés de l'acide hypochloreux vint jeter un jour nouveau sur la question, en démontrant l'existence de l'hypochlorite de chaux dans la poudre de blanchiment, sans que cependant ce chimiste ait porté son attention spéciale sur la composition chimique de ce produit.

Depuis cette époque, des travaux importants ont été publiés par MM. Gay-Lussac, Pelouze et Millon, mais ces chimistes ont plutôt étudié les composés oxygénés du chlore que la composition et les propriétés de la poudre de blanchiment; c'est pourquoi j'ai pensé qu'il serait intéressant d'examiner un composé dont l'importance industrielle est considérable. Ce travail peut se diviser en deux parties:

1° Composition de la poudre de blanchiment;

2° Action de la chaleur sur la poudre de blanchiment.

I. — *Composition de la poudre de blanchiment.*

Lorsqu'on prend une dissolution concentrée de poudre de blanchiment et qu'on y fait passer un courant d'acide carbonique, il se précipite du carbonate de chaux et le liquide prend une forte odeur d'acide hypochloreux. Dans cette réaction, l'hypochlorite de chaux s'est trouvé décomposé et

---

(¹) Mémoire de M. Balard (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1834, t. LVII, p. 225).

le carbonate de chaux formé correspond donc à la quantité d'hypochlorite de la même base que le mélange contient. La formule suivante explique cette réaction

$$CaOClO + CO^2 = CaOCO^2 + ClO.$$

C'est sur cette expérience que j'ai basé mon procédé d'analyse.

On épuise par l'eau froide un poids connu, soit 2 grammes de poudre de blanchiment. On obtient un résidu insoluble, et la dissolution filtrée est traitée par un courant d'acide carbonique qui n'attaque pas le chlorure de calcium, mais décompose l'hypochlorite. Lorsque toute la chaux de l'hypochlorite est précipitée, une partie du carbonate se redissout à l'état de bicarbonate; il faut donc soumettre le liquide à une ébullition prolongée pendant laquelle le bicarbonate est décomposé. Le carbonate est ensuite transformé en sulfate de chaux que l'on pèse et qui donne très-approximativement la quantité de chaux que contient l'hypochlorite. Le liquide contient le chlorure de calcium non décomposé par l'acide carbonique. On peut soit doser son chlore par le nitrate d'argent et en déduire le chlorure de calcium, soit obtenir directement ce composé en évaporant à siccité et en fondant la masse : ces deux procédés donnent les mêmes résultats.

J'ai opéré sur différentes poudres provenant des fabriques les plus importantes de l'Angleterre. Voici quelques-uns des résultats que cette méthode d'analyse m'a donnés :

		Deacon I.	Deacon II (1).	Welden.	Cellar.	Sulliv[illegible]
Partie insoluble		10,00	10,20	9,50	8,50	6,[illegible]
Partie soluble.	CaO, ClO	25,13	28,75	26,35	29,00	25,[illegible]
	$CaCl$	52,70	46,00	49,55	48,40	50,[illegible]
	CaO, SO^3	traces	traces	0,45	0,60	0,[illegible]
Eau		12,17	15,05	14,15	13,50	17,[illegible]
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,[illegible]

(1) La poudre Deacon I a été préparée avec le chlore obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse; et la poudre Dea-

On pourrait peut-être objecter que, pendant le passage de l'acide carbonique ou pendant l'ébullition nécessaire pour ramener le bicarbonate à l'état de carbonate, il ne se soit produit une décomposition qui aurait augmenté la quantité de chlorure de calcium ; c'est pourquoi j'ai voulu doser directement ce composé. A cet effet, j'ai traité la poudre de blanchiment par l'alcool absolu, qui ne dissout que le chlorure de calcium et j'ai pu constater que la quantité de ce composé que donne ce procédé est exactement la même que celle obtenue par l'analyse que j'ai indiquée [1].

La présence d'un chlorure métallique se démontre par ces expériences. En effet, si la chaux et le chlore étaient à l'état de chlorure d'oxyde, il est évident que l'acide carbonique, en produisant la décomposition, donnerait lieu à la formation de carbonate de chaux et de chlore ; mais, nous l'avons déjà démontré, il n'y a point dégagement de chlore, mais bien d'acide hypochloreux, et je ne pense pas qu'on puisse admettre la théorie suivante, donnée par Mertens. « Le chlore libre ou en excédant, qui existe en quantités notables dans un chlorure de potasse de soude ou de chaux fait par la voie directe, peut, à raison de son affinité pour l'oxygène, favoriser la décomposition du chlorure d'oxyde, qui tend toujours à se transformer en chlorure métallique, et donner ainsi naissance à l'acide hypochloreux. » Nous avons vu que la quantité de chlorure de calcium est constante avant ou après le pasage de l'acide carbonique, et ce fait est contraire à l'explication ci-dessus.

En comparant les chiffres que nous avons donnés pour indiquer la composition de quelques poudres de blanchiment, nous trouvons que l'hypochlorite de chaux et le chlorure de calcium y existent dans les proportions suivantes :

---

con II avec le chlore obtenu par le nouveau procédé de M. Deacon, c'est-à-dire avec les sels de cuivre, l'air et l'acide chlorhydrique.

[1] L'auteur ne donne pas les détails de cette réaction. (*R.*)

	Deacon I.	Deacon II.	Welden.	Cellar.	Sullivan.
CaOClO....	25,13	28,75	26,35	29,00	25,00
CaCl.......	52,70	46,00	49,55	48,40	50,35
Total....	77,83	74,75	75,90	77,40	75,35

Ces quantités, transformées en centièmes, donnent les chiffres suivants pour l'hypochlorite :

	Deacon I.	Deacon II.	Welden.	Cellar.	Sullivan.	Moyenne.
CaOClO.	32,29	38,46	34,71	38,76	33,17	35,45

et pour le chlorure de calcium

	Deacon I.	Deacon II.	Welden.	Cellar.	Sullivan.	Moyenne.
CaCl....	67,71	61,54	65,29	61,24	66,83	64,55

On voit que cette série de poudres de blanchiment, de provenances diverses ou du moins de fabrications diverses, donnent, à peu près, les proportions de 1 partie d'hypochlorite de chaux pour 2 parties de chlorure de calcium. Je pense donc que l'on peut représenter la composition de la partie décolorante de la poudre de blanchiment par la formule CaOClO + 2CaCl ([1]).

Et ce qui justifie cette conclusion, c'est que les chiffres que j'ai obtenus s'accordent, d'une manière satisfaisante, avec la composition théorique ainsi :

	Calculé.	Trouvé.
CaOClO..............	39,17	35,45
2CaCl................	60,83	64,55

tandis que ces résultats s'écartent entièrement de la composition d'une poudre de blanchiment ayant pour formule, comme on l'admet généralement,

CaOClO, CaCl.

En effet, on obtiendrait

	Calculé.	Trouvé.
CaOClO......	56,22	35,45
CaCl.........	43,78	64,55

([1]) Cette formule ne rend pas compte de l'emploi du troisième équivalent d'oxygène, car on aurait pour la production de la poudre de blanchiment

$$3\,CaO + 3\,Cl = CaO, ClO + 2\,CaCl \ldots + O.$$

Il y a donc quelque circonstance qui aurait échappé à l'auteur. (*R.*)

En outre, les résultats que j'ai obtenus prouvent que la poudre de blanchiment ne peut être considérée comme un chlorure d'oxyde (CaO, Cl) ; car, dans ce cas, la composition en centièmes serait :

Chlore................	55,90	pour 100
Chaux...	44,10	»

Je pense donc que ces résultats confirment la formule que j'ai donnée comme représentant la partie soluble de la poudre de blanchiment.

II. — *Action de la chaleur sur la poudre de blanchiment.*

Mes recherches sur l'action de la chaleur sur les poudres de blanchiment n'étant pas encore terminées, je me contenterai de publier les faits observés jusqu'à ce jour.

Lorsqu'on chauffe lentement une dissolution non filtrée de poudre de blanchiment, il se produit vers 70 degrés un dégagement d'oxygène. Ce fait avait été observé par M. Morin ([1]) en 1828. Au moment où le gaz commence à se dégager, le liquide prend une belle coloration rose, qu'il conserve après refroidissement; mais, si l'on prend une dissolution filtrée, on n'obtient plus de coloration.

J'avais pensé que cette coloration était due à des traces de chlorure de manganèse, mais les recherches que j'ai faites pour constater la présence de ce corps n'ont pas confirmé mes suppositions; en outre, une poudre de blanchiment préparée dans mon laboratoire avec de la chaux et du chlore purs, a présenté le même caractère, ainsi que la nouvelle poudre de M. Deacon dans la préparation de laquelle il n'entre pas de manganèse. Il est donc probable que, pendant le dégagement d'oxygène, il se forme un composé chloré de chaux particulier, ayant une coloration rose.

([1]) MM. Kirkpatrick et Mallet ont donné récemment un procédé de préparation de l'oxygène par l'hypochlorite de chaux principalement par l'action du peroxyde de cobalt.

La quantité d'oxygène qui se dégage ne correspond pas à la quantité d'hypochlorite de chaux que renferme une poudre de blanchiment. Ainsi j'ai obtenu pour deux poudres :

I......	1,24	oxygène avec	29	pour 100 de	CaOClO.
II......	1,77	»	25	»	»

Si, tout l'hypochlorite de chaux étant décomposé, il y avait eu production de chlorure de calcium ($CaCl+O^2$), la quantité d'oxygène aurait été :

I.... 6,48 II... 5,59

Ce fait rapproché de la coloration qui se produit porte à croire qu'il se forme un composé d'oxygène, de chlore et de calcium différent de celui qui existe dans l'hypochlorite de chaux ([1]).

Une poudre de blanchiment, chauffée, colorée et privée d'une partie de son oxygène, possède exactement le même pouvoir décolorant que la dissolution ordinaire non chauffée ; ce fait intéressant exige de nouvelles recherches.

J'ai déjà fait remarquer que si l'on fait agir l'acide carbonique sur une dissolution faite à froid de poudre de blanchiment, il se produit une forte odeur d'acide hypochloreux. Quand on fait passer ce même gaz dans une dissolution qui, par l'action de la chaleur, a perdu une partie de son oxygène et acquis une coloration rose, on obtient, non-seulement de l'acide hypochloreux, mais encore du chlore libre en grande quantité.

Ce fait joint aux résultats ci-dessus indiqués rendra, je crois, très-intéressante l'étude de l'action de la chaleur sur la dissolution de poudre de blanchiment, sujet dont j'espère d'ici peu reprendre l'étude.

Je ne puis terminer sans mentionner le concours intelligent que m'a prêté M. Albert Fouquet.

([1]) L'auteur ne tient pas compte de la formation du chlorure de calcium et du chlorate de chaux, constatée par M. Morin; elle emploie le tiers du chlore. (*R.*)

SUR LA SYNTHÈSE DE L'ORCINE ET SUR QUELQUES DÉRIVÉS SULFURÉS DU TOLUÈNE;

PAR MM. G. VOGT ET A. HENNINGER.

L'orcine, base des matières colorantes des lichens, a été, depuis sa découverte par Robiquet, l'objet de nombreux travaux. La formule établie en 1845 par Gerhardt, d'après les analyses de M. Dumas, permet de l'envisager comme un homologue de la résorcine ou de l'un de ses isomères, diphénols de la série phénylique. Les recherches de M. de Luynes ont démontré, en effet, qu'elle renferme deux atomes d'hydrogène remplaçables par des radicaux acides ou alcooliques et que les corps qui résultent de cette substitution sont des éthers :

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.$$

Résorcine.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\OH\\OH\end{array}\right.$$

Orcine.

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{array}\right.$$

Diacétylrésorcine.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{array}\right.$$

Diacétylorcine.

Cependant certains faits observés par M. de Luynes étaient contraires à cette manière de voir, et de nouvelles recherches étaient nécessaires pour mettre la constitution de l'orcine hors de doute. En conséquence, nous avons tenté d'en faire la synthèse et nous avons été assez heureux pour la reproduire artificiellement en partant d'un carbure du goudron de houille, le toluène ou méthylbenzine $C^6H^5CH^3$.

En introduisant successivement à la place de deux atomes d'hydrogène du groupe phénylique du toluène un atome

de chlore et un résidu sulfurique SO^3H, nous avons obtenu un acide de la formule $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ Cl\\ SO^3H\end{array}\right.$, qui, fondu avec la potasse, échange le chlore et le reste sulfurique contre de l'oxhydryle OH et donne un diphénol $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ (OH)^2\end{array}\right.$ identique avec l'orcine naturelle.

Le toluène chloré, point de départ de nos recherches, a été préparé par l'action du chlore sur le toluène additionné d'un peu d'iode; il passait à la distillation entre 157 et 159 degrés. Lorsqu'on chauffe ce corps au bain-marie avec deux ou trois fois son poids d'acide sulfurique ordinaire, il disparaît au bout de quelques heures. Le produit de la réaction constitue un liquide brun épais, qui renferme l'acide sulfurique employé en excès et deux acides sulfoconjugués isomères du toluène chloré

$$C^7H^6\left\{\begin{array}{l}Cl\\ SO^3H\end{array}\right.;$$

nous les nommerons acides α et *β-chlorocrésylsulfureux*

$$C^7H^7Cl + SO^2\left\{\begin{array}{l}OH\\ OH\end{array}\right. = C^7H^6\left\{\begin{array}{l}Cl\\ SO^2.OH\end{array}\right. + H^2O.$$

On étend le produit de la réaction de beaucoup d'eau et l'on ajoute assez de carbonate de baryum délayé dans l'eau pour neutraliser la totalité de l'acide sulfurique libre, sans saturer une proportion notable des acides sulfoconjugués. On chauffe à l'ébullition, on filtre, on ajoute une solution de baryte caustique jusqu'à neutralisation, et l'on évapore. Quand le liquide est arrivé à un certain degré de concentration, il dépose par le refroidissement de belles lamelles du sel de baryum de l'acide α-chlorocrésylsulfureux. Les eaux mères en fournissent encore lorsqu'on continue l'évaporation, et déposent finalement des croûtes ou grains cristallins du β-chlorocrésylsulfite de baryum.

Comme la solubilité des deux sels est très-différente, les premiers cristaux sont ordinairement formés du sel α pur; le sel qui cristallise après une nouvelle concentration est un mélange, et les dernières eaux mères déposent une masse cristalline très-riche en sel β. Les portions intermédiaires étant soumises à une série de cristallisations fractionnées, on parvient à séparer sensiblement les deux sels ; cependant nous ne sommes pas encore arrivés à préparer le sel le plus soluble à l'état de pureté parfaite.

α-Chlorocrésylsulfite de baryum

$$(C^7H^6Cl.SO^3)^2 Ba + 2H^2O.$$

— Le sel pur est en lamelles incolores, rhombiques allongées, réunies en petits groupes très-caractéristiques ; deux sommets des lamelles sont quelquefois tronqués ; à l'état sec, il possède un brillant nacré. Les cristaux renferment 2 molécules d'eau de cristallisation, qui se dégagent vers 180 degrés ; le sel supporte une température de 210 degrés sans s'altérer.

1 p. de sel cristallisé se dissout dans environ 175 p. d'eau à 16°,5.

L'analyse a donné :

I.	0,4217 de sel sec ont fourni..........	0,1792 $BaSO^4$
II.	0,5317 »	0,2251 »
III.	1,8543 de sel cristallisé ont perdu à 180°.	0,1143 H^2O
IV.	1,9165 » à 200°.	0,1200 »

en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.		$(C^7H^6ClSO^3)^2Ba$.
Ba	24,97	24,89	»	»		25,00
H^2O	»	»	6,16	6,26	$2H^2O$.	6,16

Dans une préparation, nous avons obtenu un sel en petite quantité, qui se rapprochait beaucoup par son aspect de l'α-chlorocrésylsulfite de baryum, seulement il ne renfermait qu'une molécule d'eau.

2,5925 de sel cristallisé ont perdu, à 200 degrés 0,0845 H^2O,

en centièmes :

		$(C^7H^6ClSO^3)^2Ba+H^2O$.
H^2O	3,22	3,18

Le *sel de cadmium*, préparé par double décomposition au moyen du sel de baryum et du sulfate de cadmium, est en aiguilles aplaties très-solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation.

L'analyse a fourni les nombres suivants :

I.	0,383 de sel sec ont donné..........	0,105 CdS
II.	0,7661 de sel cristallisé ont perdu à 180°.	0,053 H^2O

en centièmes :

	I.	II.	$(C^7H^6ClSO^3)^2Cd$.
Cd........	21,32	»	21,24
H^2O.......	»	6,92	2 H^2O 6,44

α. — Chlorocrésylsulfite de potassium

$$C^7H^6ClSO^3 + \frac{1}{2}H^2O.$$

— On décompose le sel barytique par la quantité équivalente de sulfate de potassium; on sépare par filtration le sulfate de baryum formé et l'on évapore. Le sel se dépose de la solution suffisamment concentrée en lamelles incolores, nacrées, assez solubles dans l'eau. Il contient $\frac{1}{2}$ molécule d'eau, qu'il perd vers 150 degrés ; une température de 220 degrés ne l'altère pas.

L'analyse a donné :

I.	0,434	de sel sec ont fourni..........	0,159	K^2SO^4
II.	2,0505	de sel cristallisé ont perdu à 150°	0,073	H^2O
III.	2,505	» à 180°	0,0905	»

en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^7H^6Cl.SO^3K$.
K.....	16,40	»	»	15,98
H^2O...	»	3,60	3,61	$\frac{1}{2}$ H^2O 3,58

L'acide libre forme des aiguilles groupées concentriquement, très-déliquescentes.

β-Chlorocrésylsulfite de baryum
$(C^7H^6Cl.SO^3)^2Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$.
— Ce sel est en petits grains cristallins qui se groupent souvent en mamelons ; au microscope, il présente un aspect assez uniforme et, dans différents échantillons, nous avons trouvé une proportion sensiblement constante d'eau de cristallisation. Malgré cela, le sel β renferme toujours une petite quantité du sel α et est peut-être un mélange ; mais jusqu'à présent nous n'avons pu le décomposer en différentes substances.

Il est beaucoup plus soluble que le sel α ; 1 p. se dissout à 16 degrés, 2 dans 51,5 p. d'eau. Il renferme $1\frac{1}{2}$ molécule d'eau qu'il perd à 170 degrés, et, comme les sels précédents, il ne s'altère pas à 220 degrés.

Parmi les nombreuses analyses que nous avons faites de différents échantillons, nous citons les suivantes :

I.	0,5085	de sel sec ont fourni.........	0,214	$BaSO^4$
	2,1615	de sel cristallisé ont perdu à 170°	0,098	H^2O
II.	0,5548	de sel sec ont fourni..........	0,232	$BaSO^4$
	0,5803	de sel cristallisé ont perdu à 190°	0,0255	H^2O
III.	0,5475	de sel sec ont fourni..........	0,2302	$BaSO^4$
	2,0912	de sel cristallisé ont perdu à 210°	0,0994	H^2O

en centièmes :

	I.	II.	III.		$(C^7H^6Cl.SO^3)$ Ba.
Ba.........	24,74	24,58	24,72		25,00
H^2O........	4,53	4,39	4,75	$1\frac{1}{2}H^2O$	4,69

Action de la potasse sur l'α-chlorocrésylsulfite de potassium. — L'α-chlorocrésylsulfite de potassium échange sous l'influence de la potasse en fusion le chlore et le reste sulfurique contre de l'oxhydryle et se convertit en *orcine :*

$$\underbrace{C^6H^3\begin{cases}SO^3\\Cl\\SO^3K\end{cases}}_{\text{α-chlorocrésylsulfite de potassium.}} + 2KHO = \underbrace{C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Orcine.}} + KCl + \underbrace{K^2SO^3}_{\text{Sulfite de potassium.}}$$

On chauffe dans une capsule en argent 1 p. du sel de potassium avec 2 p. de potasse caustique jusqu'à fusion; la masse brunit et dégage, vers 280 à 300 degrés, un gaz que nous avons reconnu être de l'hydrogène pur. Lorsque ce dégagement a duré quelque temps, on arrête l'opération, on dissout la masse dans l'eau et l'on sursature par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'acide sulfureux et il se précipite une certaine quantité de matière charbonneuse. On sépare celle-ci par le filtre et l'on agite la liqueur avec de la benzine qui enlève l'acide salicylique et le crésylol formés en petite quantité dans la réaction, et laisse dans le liquide la presque totalité de l'orcine. Après ce traitement, on épuise la liqueur par l'éther et on soumet à la distillation la solution éthérée : il reste un résidu brun sirupeux qui contient de l'orcine souillée par des matières résineuses et colorées. La purification de cette orcine brute nous a présenté dans le début de grandes difficultés et, après de nombreuses tentatives infructueuses, nous nous sommes arrêtés au mode d'opération suivant :

Le résidu brun est repris par l'eau, qui sépare une partie des matières étrangères insolubles; la solution est filtrée et évaporée au bain-marie dans un courant d'acide carbonique jusqu'à consistance sirupeuse. Ce sirop, soumis à la distillation dans le vide, laisse dégager d'abord de l'eau et une petite quantité d'un corps phénolique; puis le thermomètre monte rapidement vers 185 degrés et il distille, entre cette température et 190 degrés, un liquide jaunâtre très-épais qui se solidifie à la longue : c'est de l'orcine anhydre, contenant encore une petite quantité de matières insolubles dans l'eau. La solution, filtrée et évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux blancs d'orcine qu'il suffit de comprimer et de faire cristalliser une seconde fois dans l'eau ou dans le chloroforme bouillant pour l'amener à l'état de pureté.

L'orcine ainsi obtenue cristallise en prismes aplatis,

fusibles à 57,1 et renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation qui se dégage à 100 degrés. Les cristaux sont formés par un prisme *m* avec la modification h^1 très-développée et donnant aux cristaux l'apparence de tables; les angles observés sont :

Orcine synthétique.	Orcine des lichens.
$mm = 102° 40'$	$mm = 102° 24'$
$mh' = 128° 43'$	$mh' = 128° 48'$

Les cristaux ne présentaient pas de sommets, et il nous a été, par conséquent, impossible de déterminer les autres angles.

L'orcine synthétique est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; le chloroforme et le sulfure de carbone la dissolvent en petite quantité et la déposent à l'état hydraté, sous la forme d'aiguilles aplaties et réunies en faisceaux, d'un blanc très-pur et d'un aspect nacré. Le chloroforme peut être employé avec avantage pour purifier de petites quantités d'orcine.

Elle forme avec l'eau une solution sursaturée qui cristallise difficilement; mais, dès qu'on y ajoute une parcelle d'orcine naturelle, le tout se prend en masse; ce fait donne une preuve nouvelle en faveur de l'identité de forme de l'orcine synthétique et de l'orcine naturelle.

L'orcine artificielle a donné à l'analyse :

I. 0,1945 d'orcine cristallisée ont perdu à 100°. 0,0244 H^2O
II. 0,2749 » » à 100°. 0,0351 »

en centièmes :

	I.	II.	$C^7H^8O^2 + H^2O$.
H^2O	12,54.....	12,76	12,67

III.	Orcine séchée à 100°...	0,1701
	Acide carbonique......	0,4173
	Eau................	0,102
IV.	Orcine séchée à 100°...	0,2398
	Acide carbonique......	0,5895
	Eau................	0,1415

en centièmes :

	III.	IV.	$C^7H^8O^2$.
C......	66,91	67,04	67,74
H......	6,66	6,55	6,45

Le nombre trouvé pour le carbone est un peu trop faible; mais, en présence des réactions et caractères de notre corps et vu la difficulté qu'on trouve à sécher entièrement l'orcine, nous avons cru pouvoir nous contenter de ces analyses.

La solution aqueuse d'orcine synthétique donne avec le chlorure de chaux une coloration rouge foncé qui brunit bientôt et passe finalement au jaune; le perchlorure de fer colore la solution en violet noirâtre. En présence de l'air et de l'ammoniaque, elle se transforme en une matière d'un beau rouge violacé qui est l'orcéine. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc qui rougit à l'air. L'eau de brome produit, dans la solution aqueuse, un précipité jaunâtre de tribromorcine.

L'orcine est le produit principal de l'action de la potasse sur l'α-chlorocrésylsulfite de potassium; cependant, comme nous l'avons indiqué plus haut, il se forme par une réaction secondaire du crésylol et de l'acide salicylique.

Pour isoler ces deux corps, on agite la benzine qui a servi à épuiser le produit de la réaction avec une solutiou de carbonate d'ammonium, pour enlever l'acide salicylique, puis on la décante et on la traite par la potasse qui s'empare du crésylol.

Pour purifier l'acide salicylique, on le précipite de son sel ammoniacal, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau et on le sublime. Il présente tous les caractères de l'acide salicylique, fond à 157 degrés et a donné à l'analyse :

0,1969 d'acide sublimé ont donné 0,4409 CO_2 et 0,0826 H^2O

en centièmes :

		$C^7H^8O^2$.
C.......	61,09	60,87
H.......	4,66	4,34

Au moyen d'un procédé de séparation, indiqué plus loin, nous avons pu découvrir dans l'acide salycilique une petite quantité d'acide paroxybenzoïque fusible à 210 degrés.

Quant au crésylol, on le met en liberté de sa dissolution dans la potasse au moyen de l'acide chlorhydrique; on distille avec la vapeur d'eau et l'on épuise par de l'éther le liquide distillé et additionné d'un peu de carbonate barytique pour neutraliser une petite quantité d'acide salicylique. Le résidu de l'évaporation de l'éther, soumis à la distillation fractionnée, fournit vers 195 degrés un liquide oléagineux, de l'odeur du crésylol, qui ne se solidifie pas à — 20 degrés. Nous ne l'avons pas analysé, mais son odeur, son point d'ébullition et la propriété de ne pas donner de précipité avec l'eau de brome le distinguent nettement du phénol. La formation du crésylol liquide et de l'acide salicylique s'explique facilement. L'hydrogène dégagé pendant la fusion se substitue au chlore d'une certaine quantité de chlorocrésylsulfite de potassium et le transforme en crésylsulfite $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\SO^3K\end{matrix}\right.$. Ce dernier, comme l'ont montré M. Wurtz et M. Barth, donne sous l'influence de la potasse en fusion du crésylol et de l'acide salicylique.

Les faits précédents mettent hors de doute que l'orcine que nous avons préparée par synthèse est identique avec l'orcine des lichens; ils montrent de plus que ce corps est un diphénol $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\(OH)^2\end{matrix}\right.$ ou un oxycrésylol, le crésylol étant $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$. On voit en effet que l'orcine ne diffère de ce dernier que par un atome d'oxygène qu'elle renferme en plus.

La théorie des combinaisons aromatiques prévoit l'existence de six diphénols isomériques présentant la formule de l'orcine. L'isomérie est due à des différences dans les positions qu'occupent dans le noyau benzique le groupe méthylique du toluène et les deux hydroxyles OH. Si l'on désigne en effet les atomes d'hydrogène de la benzine par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6, on voit que les six symboles suivants, dans lesquels le chiffre 1 indique la place du groupe méthylique et les deux autres les positions des hydroxyles, représentent d'une manière graphique tous les diphénols possibles du toluène ([1]) :

1.2.3, 1.2.4, 1.2.5, 1.2.6, 1.3.4, 1.3.5.

Jusqu'à présent nous ne connaissons que deux diphénols de la série crésylique, l'orcine et l'homopyrocatéchine, qui est à peine étudiée.

En présence d'un aussi grand nombre d'isomères, il est impossible d'établir d'une manière certaine une formule rationnelle pour l'orcine.

Le toluène chloré, à en juger d'après l'analogie avec les toluènes nitrés, bromés et sulfuriques, est probablement un mélange de *parachlorotoluène* (1.4) et de *métachlorotoluène* (1.3) qu'on ne peut séparer par distillation.

L'orcine dérive-t-elle du premier ou du second de ces deux corps ? Nous avons cherché à élucider cette question, et nos expériences semblent indiquer que l'orcine dérive du métachlorotoluène. Si l'on considère en même temps la formation de l'acide salicylique dans la réaction qui nous a fourni l'orcine, on arrive pour cette dernière à la formule

1.3.5.

([1]) Ce résultat de la théorie se trouve confirmé par la découverte récente de six toluènes bibromés $C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ Br^2 \end{matrix} \right.$ isomériques, découverte due à M. Wroblevsky.

On sait que les *méta* dérivés du toluène s'oxydent en général très-lentement sous l'influence de l'acide chromique, tandis que les *para* dérivés sont attaqués assez facilement par cet oxydant. Cette propriété peut être mise à profit pour isoler le métachlorotoluène. Nous avons chauffé le toluène chloré passant entre 157 et 159 degrés pendant plusieurs jours avec un grand excès de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, en renouvelant le mélange oxydant une fois. Vers la fin, l'oxydation ne marchait plus que très-lentement; il était donc très-probable que la portion non attaquée (environ 44 pour 100 du toluène chloré employé) était riche en métachlorotoluène. Transformée en acide sulfoconjugué et en sel de baryum, elle nous a fourni le sel de baryum α en grande quantité et une proportion plus petite de sel β que dans les expériences avec le toluène chloré brut.

L'acide α-chlorocrésylsulfureux et, partant, l'orcine paraissent donc dériver du métachlorotoluène. Toutefois nous n'attachons pas une grande importance à la formule de l'orcine 1.3.5, car la température assez élevée (280 à 300 degrés) qu'exigent les fusions avec de la potasse peut produire un changement moléculaire.

ACIDE CHLOROBENZYLSULFUREUX.

Nous avons préparé un troisième acide sulfoconjugué du toluène chloré, isomérique avec les acides décrits plus haut, en traitant le chlorure de benzyle chloré par le sulfite de potassium. Cette isomérie est d'un ordre tout à fait différent de celle des acides α et β chlorocrésylsulfureux. En effet, dans ces deux derniers acides, le chlore et le groupe sulfurique remplacent deux atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique, et l'isomérie est due aux positions différentes que les deux chaînes occupent dans ce même noyau. Dans le nouvel acide, au contraire, le groupe SO^3H se

trouve substitué à un atome d'hydrogène du méthyle du toluène; nous le désignerons par le nom d'acide *chlorobenzylsulfureux*. Les formules suivantes mettent en évidence cette isomérie :

$$\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\Cl\\SO^3H\end{matrix}\right.}_{\text{Acides chlorocrésylsulfureux.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.SO^3H\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Acide chlorobenzylsulfureux.}}$$

On a fait passer du chlore dans la vapeur du toluène chloré bouillant de 157 et 159 degrés, et l'on a soumis le produit de la réaction à la distillation fractionnée. La portion qui passe entre 212 et 215 degrés est le chlorure de benzyle chloré $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\Cl\end{matrix}\right.$, qui se comporte comme un chlorure alcoolique.

Lorsqu'on le chauffe dans un appareil à reflux avec une solution concentrée de sulfite de potassium, il disparaît peu à peu, et le liquide renferme en dissolution du chlorure de potassium et le sel de potassium du nouvel acide :

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.Cl\\Cl\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Chlorure de benzyle}\\\text{chloré.}}} + SO^3K^2 = KCl + \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.SO^3K\\Cl\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Chlorobenzylsulfite de}\\\text{potassium.}}}$$

Pour séparer ces deux sels, on évapore le liquide à sec et on reprend le résidu par l'alcool bouillant, qui dissout le chlorobenzylsulfite et le laisse déposer par le refroidissement sous forme de lamelles. Après une cristallisation dans l'eau, on l'obtient à l'état de pureté.

Chlorobenzylsulfite de potassium

$$C^6H^4Cl.CH^2.SO^3K + H^2O.$$

— Il est en grandes aiguilles aplaties, groupées concentriquement et assez solubles dans l'eau froide. L'alcool le dépose en lamelles d'un aspect nacré.

A 160 degrés, il perd son eau de cristallisation, et à une température plus élevée il dégage des vapeurs d'une odeur d'essence d'amandes amères. Il a donné à l'analyse :

I.	0,4502 de sel sec ont donné..........	0,1584 K^2SO^4
II.	0,3727 » »	0,1312 K^2SO^4
III.	2,0115 de sel cristallisé ont perdu à 170°.	0,1385 H^2O

en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^7H^6Cl.SO^3K$.
K.....	15,79	15,80	»	15,98
H^2O...	»	»	6,88	H^2O 6,85

Sel de baryum $(C^6H^4Cl.CH^2.SO^3)^2Ba + H^2O$. — On l'obtient en mélangeant des solutions concentrées et chaudes de sel de potassium et de chlorure de baryum ; par le refroidissement, le sel se dépose sous la forme d'aiguilles groupées en faisceaux. Les cristaux renferment une molécule d'eau, qu'ils perdent vers 160 degrés ; à une température plus élevée, ils se charbonnent en émettant des vapeurs ayant l'odeur d'essence d'amandes amères.

I.	0,6366 de sel ont fourni..............	0,2681 $BaSO^4$
II.	1,1375 de sel cristallisé ont perdu à 270°..	0,0345 H^2O
III.	1,0003 » » ..	0,0337 H^2O

en centièmes :

	I.	II.	III.	$(C^7H^6Cl.SO^3)^2Ba$.
Ba.....	24,76	»	»	Ba 25,00
H^2O....	»	3,03	3,36	H^2O 3,18

Quoique ces sels présentent les caractères extérieurs de corps uniques, ils constituent néanmoins des mélanges de deux isomères. En effet, fondus avec de la potasse, ils fournissent les acides salicylique et paroxybenzoïque. Ce fait vient confirmer l'existence de deux toluènes chlorés dans le toluène chloré brut.

Lorsqu'on chauffe le chlorobenzylsulfite de potassium

avec deux fois son poids de potasse jusqu'à fusion, la masse brunit beaucoup et dégage, vers 250–260 degrés, de l'hydrogène en grande quantité.

Dans le produit de la réaction, nous n'avons pu trouver de substance phénolique, mais seulement les acides salicylique et paroxybenzoïque. Le corps $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2.OH \\ OH \end{matrix} \right.$, à la fois phénol et alcool (*alphénol*), qui aurait dû prendre naissance, a été oxydé dans son groupe alcoolique CH^2OH sous l'influence de la potasse et transformé en acide salicylique $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO.OH \\ OH \end{matrix} \right.$. On peut donc établir, pour les deux phases de la réaction, les équations

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2.SO^3K \\ Cl \end{matrix} \right. + 2KOH = KCl + K^2SO^3 + \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2.OH \\ OH \end{matrix} \right.}_{\text{Alphénol.}}$$

$$\underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2.OH \\ OH \end{matrix} \right.}_{\text{Alphénol.}} + KOH = H^4 + \underbrace{C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO.OK \\ OH \end{matrix} \right.}_{\text{Salicylate de potassium.}}$$

Le produit fondu, soumis à un traitement analogue à celui décrit plus haut, a fourni un mélange d'acide paroxybenzoïque et salicylique en proportions sensiblement égales. Pour les séparer, on fait bouillir pendant quelque temps le mélange avec un excès de lait de chaux, et l'on filtre; l'acide salicylique forme un salicylate de calcium basique insoluble et reste sur le filtre; l'acide paroxybenzoïque ne donne pas de sel de calcium insoluble, et se trouve, par conséquent, en dissolution. Quoique cette méthode ne donne pas de séparation absolue, nous sommes parvenus à isoler de l'acide salicylique fusible à 157 degrés et de l'acide paroxybenzoïque fusible à 210 degrés. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'analyser les deux acides, leurs propriétés physiques et chimiques les caractérisant suffisamment.

Dans l'action du chlorure de benzyle chloré sur le sulfite de potassium, il se forme une substance insoluble dans l'eau, qui surnage la solution et qui se solidifie par le refroidissement. Lavée à l'eau, à l'éther froid et purifiée par deux cristallisations dans l'alcool bouillant, elle est en petites aiguilles blanches fusibles à 167 degrés. L'analyse nous a conduit à la formule $(C^7H^6Cl)^2SO^2$.

I. 0,2095 de matière ont donné. 0,4077 CO^2 et 0,0768 H^2O
II. 0,1295 de matière ont donné. 0,119 AgCl et 0,100 $BaSO^4$

en centièmes :

	I.	II.	$(C^7H^6Cl)^2SO^2$.
C.......	53,07	»	53,33
H.......	4,07	»	3,81
Cl.......	»	22,75	22,53
S.......	»	10,60	10,17

Ce corps, par sa composition, se rapproche, par conséquent, de la sulfobenzide $(C^6H^5)^2SO^2$; nous lui donnons le nom de *benzylosulfide chlorée*.

Les eaux mères des cristaux analysés contiennent deux substances, dont l'une fusible à 149 degrés et l'autre à 185 degrés, qui possèdent, d'après deux analyses, la même composition que le corps fusible à 167 degrés. Peut-être ce dernier n'était-il qu'un mélange du corps plus fusible avec le corps moins fusible. La quantité de matière que nous avions à notre disposition était malheureusement trop petite pour une étude plus approfondie. Toutefois l'existence de deux corps isomères $(C^7H^6Cl)^2SO^2$ viendrait à l'appui de la supposition que le toluène chloré est un mélange de deux isomères.

La formule de la benzylosulfide chlorée est d'ailleurs mise hors de doute par la formation du corps correspondant non chloré dans la réaction du chlorure de benzyle sur le sulfite de potassium, réaction qui fournit le benzylsulfite de potassium. Ce corps est en belles aiguilles apla-

ties, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et fusibles à 150 degrés. Son analyse conduit à la formule $(C^7H^7)^2SO^2$.

I.	0,1817 de matière ont fourni.			$0,4503\ CO^2$ et $0,0985\ H^2O$
II.	0,1884	»	» .	$0,4655\ CO^2$ et $0,1035\ H^2O$
III.	0,1546	»	» .	$0,1548\ BaSO^4$

en centièmes :

	I.	II.	III.	$(C^7H^7)^2SO^2$.
C.....	67,58	67,39	»	68,29
H.....	6,02	6,14	»	5,69
S.....	»	»	13,73	13,01

Ces chiffres correspondent sensiblement à la formule $(C^7H^7)^2SO^2$, et l'on voit que cette substance, la *benzylosulfide,* est tout à fait analogue à la benzylosulfide chlorée.

Le benzylsulfite de potassium $C^6H^5.CH^2.SO^3K$, fondu avec la potasse, se comporte comme le chlorobenzylsulfite. L'alcool benzylique $C^6H^5.CH^2.OH$, qui prend naissance en premier lieu, se transforme, sous l'influence de la potasse avec dégagement d'hydrogène, en acide benzoïque $C^6H^5.COOH$.

Nos expériences ont été faites au laboratoire de M. Wurtz, à l'École de Médecine.

RECHERCHES SUR LA DULCITE ET LES SUCRES EN GÉNÉRAL;

PAR M. GUSTAVE BOUCHARDAT,
Docteur en Médecine, préparateur de Chimie au Collége de France.

DEUXIÈME PARTIE [1].

ÉTUDE DES COMBINAISONS DE LA DULCITE AVEC LES ACIDES.

1. La dulcite qui m'a servi dans toutes ces expériences a été retirée de la manne de Madagascar [2], produit d'origine encore indéterminée.

Cette manne est sous la forme de rognons à structure intérieure cristalline et composée de dulcite presque pure. Une seule cristallisation dans l'eau suffit pour séparer la dulcite des impuretés qui l'accompagnent dans cette manne et qui sont principalement formées par du sable et quelques débris de végétaux très-divers.

2. Les eaux mères incristallisables, provenant de la purification d'environ trois kilogrammes de dulcite, renferment en très-petite quantité quelques produits, parmi lesquels j'ai observé :

1° Une substance réduisant les liqueurs cupropotassiques, noircissant par l'ébullition avec la potasse, enfin présentant les principaux caractères d'une glucose ou d'un glucoside; cette matière est excessivement peu abondante;

2° Une certaine quantité d'acide lactique libre ou combiné. J'ai isolé une petite quantité de cet acide à l'état de sel de zinc et j'en ai vérifié toutes les propriétés.

Enfin il existe également plusieurs autres matières salines qui, par leur présence dans ces eaux mères, empêchent la cristallisation de la dulcite qui y est contenue.

---

(1) *Voir* la 1re PARTIE, p. 68.

(2) M. Berthelot a bien voulu mettre à ma disposition un abondant échantillon de manne de Madagascar, substance actuellement assez difficile à se procurer.

3. Les propriétés de la dulcite sont connues, et dans le courant de mes recherches je n'ai fait que confirmer à cet égard les résultats déjà acquis.

4. Mes expériences comprennent l'étude des combinaisons suivantes :

1° Combinaisons de la dulcite avec l'acide acétique;

2° Combinaisons de la dulcite avec l'acide benzoïque;

3° Combinaisons de la dulcite avec l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique;

4° Combinaisons de la dulcite avec deux ou plusieurs acides simultanément;

5° Alcali dérivé de la dulcite.

Enfin je termine cette seconde Partie par la comparaison des propriétés des produits que j'ai obtenus et par la discussion des conséquences que l'on peut en tirer.

CHAPITRE PREMIER.

COMBINAISONS DE LA DULCITE ET DE L'ACIDE ACÉTIQUE (ÉTHERS ACÉTIQUES).

1. La dulcite peut former avec l'acide acétique un certain nombre de combinaisons neutres comparables à l'éther acétique ordinaire, et que l'on peut comprendre dans une même formule générale

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + mC^{4}H^{4}O^{4} - mH^{2}O^{2},$$

la valeur de m étant comprise entre 1 et 6 : ce sont les éthers proprement dits de la dulcite.

2. Ce corps donne également avec l'acide acétique une seconde série de corps neutres de même fonction chimique que les précédents, dont ils diffèrent, terme à terme, par 2 équivalents d'eau en moins : ce sont les éthers acétiques de la dulcitane, premier anhydride de la dulcite. Leur formule générale est

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + nC^{4}H^{4}O^{4} - (n+1)H^{2}O^{2},$$

n variant de 1 à 4 d'après mes expériences.

3. Tous ces composés prennent naissance simultanément dans les mêmes réactions, mais dans des proportions qui varient suivant les circonstances.

4. J'ai étudié l'action de l'acide acétique cristallisable sur la dulcite, celle de l'acide acétique anhydre suivant la méthode de M. Schützenberger (1).

L'acide acétique, cristallisable dans la proportion de 20 équivalents pour 1 de dulcite, n'agit pas sensiblement, même à la température de 100 degrés; il faut, pour que l'éthérification s'accomplisse, que le mélange soit porté pendant plusieurs heures à une température comprise entre 180 et 200 degrés.

L'acide acétique anhydre, pur ou additionné d'acide acétique cristallisable, attaque déjà la dulcite à la température de 100 degrés; l'action est complète et atteint le dernier terme quand l'on chauffe la dulcite pendant trois heures à la température de 180 degrés en présence d'un excès d'acide acétique anhydre.

Le chlorure acétique attaque la dulcite dès la température ordinaire; l'action est très-régulière à 50 degrés. Il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux. Les composés qui prennent naissance dans cette réaction contiennent encore de l'acide chlorhydrique combiné. On les transforme aisément en dérivés ne contenant que de l'acide acétique et de la dulcite.

5. Je décrirai successivement les éthers de la dulcite que j'ai préparés, puis ensuite ceux qui dérivent de la dulcitane.

§ I. — *Éthers acétiques de la dulcite.*

1° *Dulcite diacétique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$. — 1. J'ai porté à l'ébullition un mélange formé de 12 grammes d'acide acétique anhydre et de 120 grammes d'acide

(1) SCHÜTZENBERGER, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e Série, t. XXI, p. 235.

acétique monohydraté cristallisable aussi pur que possible, en y ajoutant successivement par parties 10 grammes de dulcite en poudre fine; j'ai maintenu la température jusqu'à ce que la dulcite fût entièrement dissoute, ce qui exige environ une demi-heure. Par le refroidissement, il se dépose de petits cristaux microscopiques, qui constituent la dulcite diacétique mélangée de traces de dulcite non attaquée et de produits plus élevés de l'éthérification.

2. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans l'eau chaude. Deux cristallisations suffisent pour donner le corps absolument pur.

La formation de la dulcite diacétique répond à l'équation suivante :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + 2C^{4}H^{4}O^{4} - 2H^{2}O^{2} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}.$$

Les eaux mères acides où se sont déposés les premiers cristaux sont utilisées pour la préparation de la dulcitane diacétique.

3. Pour déterminer la composition exacte de la dulcite diacétique, ainsi que de tous les autres dérivés acétiques de la dulcite, il est indispensable de faire, outre l'analyse élémentaire, la saponification d'un poids déterminé de matière par un volume également mesuré de solution alcaline titrée.

En effet, si l'on examine la composition centésimale des différents corps dont la production est possible, on remarque qu'il en est dont la composition élémentaire est très-voisine : tels sont la dulcite pentacétique et la dulcitane diacétique; mais la détermination de la quantité d'acide combiné ne laisse plus aucun doute sur la composition véritable du corps.

4. La dulcite diacétique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée....	gr 0,274
	Acide carbonique.........	0,453
	Eau	0,188

II. $0^{gr},462$ de matière chauffée avec une solution titrée de baryte contenant $10^{gr},77$ de baryte anhydre BaO par litre, pendant douze heures, à 100 degrés, ont saturé $24^{cc},7$, correspondant à 0,211 d'acide acétique $C^4H^4O^4$ (il est indispensable de tenir compte dans ces déterminations de la réaction alcaline de l'acétate de baryte; c'est la même solution qui m'a servi dans tous mes essais : le titre n'en a pas varié dans le cours de mes expériences);

en centièmes :

	I.	II.	$C^{20}H^{14}O^{14}$.
C.	45,09	»	45,1
H.	6,8	»	6,7
$C^4H^4O^4$.	»	45,6	45,1

5. La dulcite diacétique est cristallisée en petites lames minces; elle est sans odeur ni saveur; chauffée en petite masse sur une lame de platine, elle fond puis se volatilise sans se charbonner et sans laisser de résidu; elle fond à 175 degrés, température corrigée, et se solidifie à une température à peine inférieure.

En solution aqueuse, elle exerce une action très-faible sur la lumière polarisée. Une solution contenant $1^{gr},26$ dans 10 centimètres cubes a donné, pour les rayons jaunes fournis par la lumière moyenne du sodium, une déviation de $0°12'$ vers la droite pour une colonne de liquide de 2 décimètres, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_j = +47';$$

seulement on doit dire que, dans ces conditions, les causes d'erreur peuvent atteindre le tiers de la valeur observée; la seule chose que l'on puisse affirmer, c'est que la dulcite diacétique possède, en solution aqueuse, un pouvoir rotatoire dextrogire très-faible.

La dulcite diacétique est assez soluble dans l'eau chaude, très-peu dans l'eau froide, assez soluble dans l'acide acétique chaud; elle est peu soluble dans l'alcool même bouillant, insoluble dans l'éther et dans le chloroforme.

6. La dulcite diacétique est saponifiée en partie par

l'eau à 100 degrés, en régénérant l'acide acétique et de la dulcite mélangée d'un dixième environ de dulcitane.

Les alcalis en solution aqueuse produisent le même résultat plus rapidement, et dans ce cas la réaction est totale après douze heures de chauffage, le titre alcalimétrique de ces solutions ne varie plus.

L'acide acétique anhydre transforme à chaud la dulcite diacétique en éthers d'ordre supérieur de la dulcite; un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique la transforme en un composé nitrique solide, cristallisé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

2° *Dulcite hexacétique* $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{6}$. — **1.** On prépare ce composé en chauffant pendant six heures, à la température de 180 degrés, un mélange de 1 partie de dulcite et 4 à 5 parties d'acide acétique anhydre additionné d'acide acétique cristallisable.

Dans une opération, on a chauffé pendant sept heures 10 grammes de dulcite, 35 grammes d'acide acétique anhydre et 10 grammes d'acide cristallisable; on a obtenu un poids de dulcite hexacétique égal environ au poids de dulcite employée.

Par le refroidissement, il se dépose le plus souvent une masse cristalline incolore au sein d'un liquide acide coloré; quand cela n'a pas lieu, il suffit d'ajouter quelques cristaux de dulcite hexacétique précédemment obtenus pour voir la majeure partie de ce composé se précipiter.

On égoutte ces cristaux et on les purifie en les faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, dont ils se séparent aisément, par le refroidissement, sous forme de paillettes brillantes et très-fragiles. Ils constituent alors la dulcite hexacétique pure; c'est le dernier produit de substitution de l'acide acétique.

La formation de la dulcite hexacétique répond à l'équation

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + 6C^{4}H^{4}O^{4} - 6H^{2}O^{2} = C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{6}.$$

2. Les eaux mères acides de la préparation de la dulcite hexacétique qui contiennent encore de notables proportions de ce corps et d'éthers intermédiaires sont utilisées principalement pour la préparation de la dulcitane tétracétique.

3. La dulcite hexacétique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée	0,2165 gr
	Acide carbonique	0,3915
	Eau	0,1160
II.	Matière employée	0,2590
	Acide carbonique	0,4705
	Eau	0,1430
III.	Matière employée	0,211
	Volume de solution barytique saturé	20cc,7
IV.	Matière employée	0,409
	Volume de solution barytique saturé	40cc,5

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	III.	IV.	$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6$.
C	49,3	49,7	»	»	49,7
H	5,9	6,1	»	»	6,0
$C^4H^4O^4$	»	»	82,7	83,6	82,9

J'ai déterminé le poids total d'acétate de baryte et de matière sucrée régénérée par la saponification, le tout étant desséché à 120 degrés; j'ai obtenu comme poids total d'acétate et de sucre

		Poids théorique.
III	0,467 gr	0,460 gr
IV	0,886	0,891

Ce produit ne renferme que des traces de dulcitane, que l'on peut séparer au moyen de l'alcool; presque toute la matière sucrée est à l'état de dulcite régénérée.

4. La dulcite hexacétique est formée par de petites

lames cristallisées, sans odeur ni saveur. Ce corps fond à 171 degrés, température corrigée; le liquide fondu se solidifie à 140 degrés quand il n'a pas été trop longtemps maintenu à la température de son point de fusion.

La dulcite hexacétique peut être aisément sublimée quand on la maintient fondue à la température de 240 degrés, en favorisant l'entraînement des vapeurs à l'aide d'un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène. Le produit sublimé a la même composition que le corps primitif, ainsi que l'indiquent les analyses II et IV. Il possède seulement des propriétés physiques différentes.

Ainsi les cristaux de la matière sublimée, qui étaient d'abord transparents et un peu mous et flexibles, deviennent du jour au lendemain opaques et friables; leur point de fusion est également abaissé de 20 degrés. Malheureusement ces cristaux et ceux de dulcite hexacétique non modifiée que j'ai pu obtenir ne sont pas assez volumineux pour se prêter à des déterminations cristallographiques exactes.

5. Ces différences physiques s'accentuent davantage quand on examine de la dulcite hexacétique chauffée à 200 degrés et brusquement refroidie; on obtient ainsi une masse amorphe, mélangée de quelques cristaux. Ce composé est devenu, par le fait de la trempe, beaucoup plus soluble à froid dans tous les dissolvants de la dulcite hexacétique, et en particulier dans l'éther. Ces solutions, abandonnées à elles-mêmes, ne tardent pas à déposer sous forme cristalline l'excès de dulcite acétique dissoute à froid et possédant alors toutes les propriétés physiques du composé primitif.

La dulcite hexacétique qui a subi le phénomène de trempe reprend également peu à peu sa structure première.

6. La dulcite hexacétique est soluble dans l'alcool bouillant, très-peu dans l'alcool froid; elle est très-peu soluble dans l'éther, presque insoluble dans l'eau, même

bouillante. Les solutions alcooliques n'impriment pas de déviation mesurable sur la lumière polarisée ; les déviations observées ont toujours été de l'ordre de grandeur des erreurs personnelles.

7. La dulcite hexacétique se forme en petites quantités dans l'action, à 180 degrés, de l'acide acétique cristallisable sur la dulcite; elle se forme également dans l'action du chlorure acétique sur la dulcite, surtout lorsqu'il y a en présence de l'acide acétique libre en excès. Elle se forme aussi quand on fait chauffer à 100 degrés de la dulcite pentacétomonochlorhydrique en présence d'acide acétique, ou bien en faisant agir l'acide acétique anhydre à la température de 180 degrés sur les éthers inférieurs de la dulcite ou de la dulcitane.

Son mode de formation par l'acide acétique ordinaire est représenté par la formule

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 6C^4H^4O^4 - 6H^2O^2 = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6,$$

et par l'acide acétique anhydre par la formule

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 6C^8H^6O^6 - 6C^4H^4O^4 = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6.$$

8. La dulcite hexacétique représente le dernier terme de la série et peut servir de type à toutes les combinaisons de la dulcite avec les acides organiques monobasiques et monoatomiques. C'est un éther à fonction simple, incapable de fixer une nouvelle proportion d'acide avec élimination correspondante d'eau pour donner naissance à un composé neutre. Il possède toutes les propriétés générales des éthers. De même que l'acétate d'éthyle se dédouble, par la saponification, au moyen de l'eau ou d'un alcali hydraté en solution, en alcool et en acide acétique ou acétate, de même la dulcite hexacétique, dans les mêmes conditions, fournit de l'acide acétique et de la dulcite. Ce dernier composé est toujours mélangé d'une proportion de dulcitane, qui n'atteint jamais le $\frac{1}{10}$ du poids de la dulcite régénérée.

9. L'eau, dans la proportion de 100 parties pour une de dulcite hexacétique, saponifie entièrement ce corps, à la température de 120 degrés, en prolongeant l'action pendant six heures.

A 100 degrés, l'action, au bout de six heures également, n'a encore porté que sur $\frac{1}{50}$ du poids du corps. Cette transformation est lente; il m'a été impossible de dépasser le quart de l'action totale après quarante-huit heures de chauffe, sans que pour cela la limite soit atteinte. Les alcalis hydratés en solution étendue saponifient entièrement la dulcite hexacétique, et cela en quelques heures, en formant des acétates et de la dulcite.

3° *Dulcite pentacétomonochlorhydrique* $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}(HCl)$. — 1. Quand on met de la dulcite en poudre en contact avec du chlorure acétique à la température ordinaire, on n'observe tout d'abord aucune action apparente; au bout de quelque temps, les bouchons des appareils sautent et l'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, on n'obtient pas de corps définis, mais un mélange inséparable de plusieurs produits.

2. Pour obtenir la dulcite pentacétochlorhydrique, il est indispensable d'employer certaines précautions, ce composé étant facilement décomposable dans les conditions mêmes de sa formation.

On pulvérise avec le plus grand soin la dulcite, et on la met en contact avec 6 à 8 équivalents de chlorure acétique aussi pur que possible. On chauffe le tout pendant six heures, à la température de l'ébullition du chlorure acétique, dans un appareil faisant retomber à chaque instant les vapeurs condensées du chlorure acide; il faut éviter que la température dépasse 60 degrés.

Le chlorure acétique ne dissout pas sensiblement la dulcite ni les produits de la réaction, de sorte que l'attaque se fait uniquement aux surfaces. Tout le temps de la réaction,

il se dégage de l'acide chlorhydrique. Au bout de six heures, on remarque que la masse de dulcite a augmenté de volume et a pris une apparence cristalline.

On se débarrasse de la majeure partie du chlorure acétique en excès par la distillation, puis on lave le résidu par de l'alcool froid, qui enlève les dernières traces de chlorure acétique et l'acide acétique formé dans la réaction.

3. Quand on a opéré comme précédemment, on a un composé renfermant 7,5 pour 100 de chlore; la formule demanderait 8,6 pour 100. Dans une autre opération, où je n'avais pas pris toutes ces précautions, et où surtout je n'avais pas évité l'élévation de température, j'ai obtenu un produit ne renfermant que 2,1 pour 100 de chlore et composé de $\frac{1}{3}$ de dulcite acétochlorhydrique, de $\frac{2}{3}$ de dulcite hexacétique et de traces de dulcite non attaquée; sa formation est exprimée par la formule :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 6C^4H^3ClO^2 - 5HCl - C^4H^4O^4$$
$$= C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5(HCl).$$

4. La dulcite acétochlorhydrique se présente sous forme de cristaux microscopiques; elle est incolore, sans saveur, et paraît fondre vers 160 degrés, en se décomposant. Elle est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid; ces dissolvants la décomposent à la température de l'ébullition, en séparant l'acide chlorhydrique et en formant de la dulcite pentacétique

$$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5(HCl) - HCl + H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^5.$$

5. Les alcalis hydratés en solution produisent le même résultat d'abord, puis ensuite ils saponifient le composé résultant, en régénérant la dulcite. L'acide acétique déplace l'acide chlorhydrique dès la température de 70 degrés, en formant de la dulcite hexacétique en vertu de l'équation :

$$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5(HCl) + C^4H^4O^4 - HCl = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6.$$

4° *Dulcite pentacétique*, $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$. — 1. On prépare ce corps en traitant l'acétochlorhydrine par l'alcool bouillant pendant une heure; par le refroidissement, la dulcite pentacétique cristallise; il est indispensable d'opérer avec de l'acétochlorhydrine aussi pure que possible, autrement il cristalliserait un mélange très-difficilement séparable de dulcite pentacétique et de dulcite hexacétique, ces composés ayant des propriétés physiques presque identiques.

2. La dulcite pentacétique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée................	gr 0,2172
	Acide carbonique................	0,3845
	Eau............................	0,1160
II.	Matière employée................	0,2100
	Acide carbonique................	0,3765
	Eau............................	0,1175
III.	Matière employée................	0,389
	Volume de solution barytique saturée.	35cc,4
IV.	Matière employée................	0,206
	Volume de solution barytique saturée.	19cc

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$.
C......	48,31	48,81	»	»	48,95
H......	5,93	6,21	»	»	6,12
$C^{4}H^{4}O^{4}$.	»	»	76,8	77,9	76,3

J'ai également déterminé le poids total d'acétate de baryte et de dulcite régénérée :

	Matière séchée à 130 degrés.	Théorie.
	gr	gr
III...........	0,816	0,811
IV...........	0,424	0,421

Ce produit ne renferme que des traces de dulcitane.

3. La dulcite pentacétique cristallise en aiguilles très-fragiles et fusibles à 163 degrés (température corrigée); le liquide fondu se solidifie presque immédiatement au-dessous de cette température. On peut sublimer la dulcite pentacétique, mais plus difficilement que la dulcite hexacétique. Pendant cette opération, une petite partie du composé perd de l'eau, en donnant soit une dulcitane pentacétique, soit une combinaison renfermant le double d'équivalents de carbone. Le refroidissement brusque de la dulcite pentacétique fondue ne modifie pas sensiblement les propriétés physiques de cette matière.

4. La dulcite pentacétique est un peu soluble dans l'alcool bouillant, moins cependant que le dérivé hexacétique; elle est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther froid. Les solutions alcooliques n'exercent pas d'action sensible sur la lumière polarisée. Ses propriétés physiques sont, on le voit, très-voisines de celles de la dulcite hexacétique.

5. L'eau bouillante décompose à la longue la dulcite pentacétique, en régénérant l'acide acétique et de la dulcite sensiblement pure et contenant des traces de dulcitane. Les alcalis hydratés en solution produisent le même résultat. On arrive ainsi facilement à la transformation totale.

L'acide acétique anhydre à 180 degrés change aisément la dulcite pentacétique en dulcite hexacétique.

La formation de la dulcite pentacétique au moyen du dérivé chlorhydrique répond à l'équation

$$C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}(HCl) + H^{2}O^{2} - HCl = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}.$$

Ce composé se forme également en petite quantité dans l'action de l'acide acétique anhydre sur la dulcite, à la température de 180 degrés. J'ai réussi à isoler des produits accessoires formés dans la préparation de la dulcite hexacétique un corps fusible à 158 degrés, et présentant la

composition indiquée; sa formation dans ce cas est représentée par la formule

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + 5C^{4}H^{6}O^{6} - 5C^{4}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}.$$

§ II. *Éthers acétiques de la dulcitane.*

1° *Dulcitane diacétique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$. — 1. Pour obtenir la dulcitane diacétique, on prend les eaux mères acides de la préparation de la dulcite diacétique et on les porte à la température de 150 degrés, afin de se débarrasser de la majeure partie de l'acide acétique.

Le résidu de la distillation est traité par de l'éther qui dissout la dulcitane diacétique, l'acide acétique, et en sépare une petite quantité d'un mélange de dulcites acétiques cristallisées. Le liquide éthéré est agité avec une petite quantité de solution de carbonate de potasse; on évapore le tout et l'on reprend par l'éther qui redissout la dulcitane diacétique.

On sépare ce corps de petites quantités de dulcitane tétracétique, en le redissolvant dans l'eau froide, où il est notablement soluble, et en évaporant la solution aqueuse au bain-marie. On finit de le dessécher à l'étuve à 120 degrés.

2. La dulcitane diacétique m'a donné à l'analyse les nombres suivants:

I.	Matière employée................	$0^{gr},2360$
	Acide carbonique................	0,4165
	Eau..........................	0,1430
II.	Matière employée................	0,725
	Volume de solution barytique saturée.	$42^{cc},05$

ce qui répond, en centièmes, à

	I.	II.	$C^{12}H^{8}O^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$.
C.............	48,13	»	48,38
H.............	6,72	»	6,45
$C^{4}H^{4}O^{4}$........	»	48,9	48,38

Le poids total d'acétate de baryte et de dulcitane a été trouvé égal à 1gr,240: la formule exigerait 1gr,232; de plus l'alcool a extrait de ce mélange 0gr,4 de dulcitane au lieu de 0gr,479, nombre théorique.

3. La dulcitane diacétique est un liquide très-visqueux, à la température ordinaire, ayant l'aspect d'une huile qui se fige. Elle est très-amère; sans odeur à la température ordinaire, elle développe à 250 degrés une odeur particulière et désagréable.

Elle est soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther froid. Elle cristallise à la longue.

Ses solutions aqueuses dévient légèrement à droite le plan de polarisation : la déviation observée a été de 0°25′ pour un tube de 20 centimètres; la solution contenait 0gr,687 de matière dans 5 centimètres cubes, d'où l'on calcule le pouvoir rotatoire pour la lumière jaune moyenne produite par le sel marin

$$[\alpha]_j = 1^\circ,31.$$

4. La dulcitane diacétique est le produit le plus abondant de l'action de l'acide acétique cristallisable sur la dulcite, à la température de 200 degrés pendant douze heures; sa formation répond à l'équation

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 2C^4H^4O^4 - 3H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2.$$

La dulcitane diacétique est décomposée par l'eau à l'ébullition, en régénérant de l'acide acétique, de la dulcitane et une très-petite quantité de dulcite. Les solutions alcalines opèrent rapidement le même dédoublement.

L'acide acétique anhydre transforme rapidement la dulcitane diacétique en dulcitane tétracétique et aussi, dans une certaine proportion, en dulcite hexacétique.

L'acide nitrique fumant mélangé avec l'acide sulfurique la transforme en un composé nitrique, liquide incristallisable, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et

dans l'éther, même à froid. Ce corps se décompose brusquement par la chaleur avec formation d'une masse volumineuse de charbon. Ce composé s'altère déjà à la température ordinaire, en dégageant des vapeurs nitriques.

2° *Dulcitane tétracétique* $C^{12}H^{8}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$. — **1.** On obtient ce composé au moyen des eaux mères d'où se sont déposés les cristaux de dulcite hexacétique; on distille ces eaux mères pour enlever l'acide acétique, et l'on porte la température à 150 degrés; on agite le résidu de la distillation avec de l'éther froid, qui dissout la dulcitane acétique et laisse déposer à l'état de poudre cristalline une certaine quantité de dulcite hexacétique et d'autres éthers acétiques de la dulcite.

La solution éthérée est agitée avec une solution de carbonate de potasse. On décante la couche supérieure, puis on l'évapore. Le résidu est constitué par la dulcitane tétracétique, encore impure. On purifie ce composé en le lavant à l'eau froide, qui enlève la dulcitane diacétique, puis en le faisant de nouveau dissoudre dans un volume d'éther froid, double du sien.

La solution éthérée est décolorée en la mettant quelque temps en contact avec de petites quantités d'oxyde de plomb précipité; on enlève l'oxyde de plomb dissous au moyen de l'hydrogène sulfuré; par l'évaporation de l'éther, on obtient la dulcitane tétracétique incolore ou à peine colorée. Pour enlever les dernières traces d'eau, il est indispensable de maintenir ce corps pendant plusieurs heures dans une étuve chauffée à 120 ou 130 degrés.

2. La dulcitane tétracétique m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée...........	0,243 gr
	Acide carbonique...........	0,452
	Eau.......................	0,133
II.	Matière employée...........	0,9335
	Solution barytique saturée....	70cc,00

III. Matière employée.......... $0^{gr},663$
Solution barytique saturée... $57^{cc},45$

ce qui correspond, en centièmes, à

	I.	II.	III.	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$.
C.......	50,7	»	»	50,6
H......	6,1	»	»	6,0
$C^{4}H^{4}O^{4}$...	»	73,0	72,6	72,3

Le résidu de la saponification est formé par de la dulcitane ne contenant que des traces de dulcite; je l'ai séparée de l'acétate de baryte au moyen de l'alcool absolu.

3. La dulcitane tétracétique est de la consistance d'une résine molle; elle possède une saveur amère excessive et très-persistante; elle est sensiblement volatile à la température de 200 degrés. Elle cristallise à la longue. Elle est insoluble dans l'eau à la température ordinaire, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther froid. Ses solutions alcooliques dévient à droite le plan de polarisation.

I. — Une solution contenant 0,167 de matière dans 5 centimètres cubes a donné une déviation de $+ 16'$; la longueur du tube était de 15 centimètres.

II. — Une solution contenant 0,34 de matière dans 5 centimètres cubes a donné une déviation de $+ 0^{\circ},39'$ pour les rayons jaunes moyens; il en résulte un pouvoir rotatoire

	I.	II.	Moyenne.
$[\alpha]_j =$	$+ 6^{\circ},22$	$+ 6^{\circ},40$	$+ 6^{\circ},31$

4. La dulcitane tétracétique, chauffée longtemps à 180 degrés avec un poids égal au sien d'acide acétique anhydre, se transforme partiellement en dulcite hexacétique; cette transformation ne porte que sur une faible quantité de matière. La dulcitane tétracétique n'est pas attaquée à la température ordinaire par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré.

La dulcitane tétracétique est saponifiée par l'action

prolongée d'une grande quantité d'eau à 100 degrés; les alcalis hydratés produisent le même résultat; avec la baryte les produits de la saponification sont de l'acétate de baryte et de la dulcitane mélangée de petites quantités de dulcite.

5. La dulcitane ainsi obtenue et purifiée par plusieurs solutions dans l'alcool faible d'abord, puis dans l'alcool absolu, a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière employée..............	0,217
Acide carbonique..............	0,348
Eau..........................	0,146

ce qui répond, en centièmes, à

		$C^{12}H^{11}O^{10}$.
C...............	43,7	43,9
H..............	7,5	7,3

Le produit présente d'ailleurs tous les caractères attribués à la dulcitane; c'est une matière incristallisable, insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, ayant la saveur d'une solution de gomme très-faiblement sucrée.

Ses solutions aqueuses n'exercent pas de déviation, mesurable avec certitude, sur le plan de la lumière polarisée. Une solution contenant $0^{gr},995$ de matière dans 5 centimètres cubes a produit une déviation de $+0^\circ,8'$ pour les rayons jaunes de la lumière du sodium et pour une longueur de tube de 2 décimètres, d'où l'on déduit un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_j = +0^\circ, 20'$. Ce que l'on peut seulement affirmer, c'est que ce composé en solution aqueuse dévie vers la droite le plan de polarisation.

6. Tels sont les composés neutres que j'ai isolés dans l'action de l'acide acétique anhydre sur la dulcite et dans celle du chlorure acétique sur le même corps. Ils forment deux séries parallèles, les composés d'une même série ayant des propriétés très-comparables.

C'est ainsi que les éthers acétiques de la dulcite que j'ai préparés sont tous cristallisés, sans odeur ni saveur; ils sont presque insolubles dans l'éther à froid; ils se différentient les uns des autres par la solubilité dans l'alcool et l'eau, par leurs points de fusion, etc. Les points de fusion de ces différents composés ne paraissent pas suivre de loi régulière. La saponification de ces composés régénère de la dulcite.

Les éthers acétiques de la dulcitane sont difficilement cristallisables, d'une saveur amère très-prononcée; ils sont odorants quand on les chauffe et très-solubles dans l'éther froid. Les solutions alcalines étendues les saponifient à 100 degrés en régénérant, non de la dulcite, mais de la dulcitane.

Enfin ce n'est qu'en prolongeant l'action des réactifs que l'on peut passer d'un terme d'une série à un autre terme d'une seconde série.

On remarque également que, toutes les fois que la réaction qui donne naissance aux éthers de la dulcite se fait à une température plus élevée, il se produit une quantité d'autant plus considérable de dérivés de la dulcitane.

CHAPITRE II.

COMBINAISONS DE LA DULCITE ET DE L'ACIDE BENZOÏQUE (ÉTHERS BENZOÏQUES).

J'ai réalisé la formation de deux combinaisons appartenant à cette série; ce sont : 1° la dulcite hexabenzoïque; 2° la dulcitane tétrabenzoïque.

1° *Dulcite hexabenzoïque* $C^{12}H^{12}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$. — 1. De la dulcite pure et pulvérisée finement a été chauffée avec huit équivalents environ de chlorure benzoïque contenant un peu d'acide benzoïque; la dulcite se dissout dans ce mélange à la température de 150 degrés, en dégageant de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Au bout de quel-

ques instants, le dégagement gazeux cesse; on porte le tout à la température de 200 degrés, en faisant traverser le liquide par un courant de gaz acide carbonique, afin d'enlever la majeure partie du chlorure benzoïque non combiné. On ajoute alors un volume d'alcool concentré égal au double environ du produit brut, et l'on chauffe pour mélanger intimement le tout. Au bout de huit à dix jours, il se dépose, au milieu d'un liquide très-visqueux, de petits cristaux dont la quantité augmente avec le temps.

On sépare ces cristaux, on les lave à l'alcool, puis à l'éther, qui les débarrasse totalement du composé incristallisable.

2. Le produit que l'on obtient ainsi contient encore des traces d'acide chlorhydrique combiné; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool, d'où il se sépare immédiatement sous forme de très-petits cristaux : c'est de la dulcite hexabenzoïque $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$.

Ce corps paraît se former par l'action de l'acide benzoïque sur la chlorobenzoïcine (qui prend naissance dans les premiers moments de la réaction) en vertu des équations suivantes :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + 6C^{14}H^{5}ClO^{2} - 5HCl - C^{14}H^{6}O^{4},$$
$$= C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{5}(HCl)$$

et

$$C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{5}(HCl) + C^{14}H^{6}O^{4} - HCl = C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}.$$

3. La dulcite hexabenzoïque m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée...........	gr 0,185
Acide carbonique...........	0,484
Eau.......................	0,081

ou en centièmes :

		$C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$.
C............	71,3	71,4
H............	4,8	4,7

4. La dulcite hexabenzoïque est solide, sans saveur ni odeur à la température ordinaire. Elle est cristallisée en très-petits cristaux fusibles à 147 degrés; elle se sublime en partie à 220 degrés, en se décomposant très-peu et en développant une odeur particulière, faible d'ailleurs; elle est totalement insoluble dans l'eau, même bouillante; elle est à peine soluble dans l'alcool froid, très-peu dans l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'éther.

La dulcite hexabenzoïque, chauffée à 200 degrés et brusquement refroidie, se transforme en une masse solide ayant l'aspect et la consistance de la colophane; la trempe lui a communiqué des propriétés physiques toutes nouvelles.

Ainsi la dulcite hexabenzoïque amorphe est soluble dans l'éther froid; mais, au bout de quatre à cinq minutes, le produit dissous se dépose sous forme de petits cristaux de dulcite hexabenzoïque ayant les caractères primitifs de la matière. L'alcool dissout également une plus grande proportion du produit qui a subi l'action de la trempe; ces solutions déposent la dulcite hexabenzoïque avec ses premières propriétés. Ce composé, conservé à l'état solide, garde très-longtemps les propriétés nouvelles qu'il a acquises.

5. La dulcite hexabenzoïque n'est pas sensiblement saponifiée par l'action prolongée de l'eau bouillante; les solutions alcalines étendues ne l'attaquent que très-difficilement à la température de 100 degrés; après 48 heures de contact à 100 degrés avec un grand excès de solution barytique contenant 12 grammes d'alcali par litre, il n'y avait encore que $\frac{1}{8}$ de matière saponifiée : le surplus n'était pas dissous; à 150 degrés, les mêmes solutions alcalines dissolvent, mais lentement, le produit. Il se forme alors du benzoate de baryte et de la dulcite contenant des traces de dulcitane.

6. Traitée par l'acide nitrosulfurique en quantité con-

venable, la dulcite hexabenzoïque se transforme en dulcite hexanitrobenzoïque; la substitution porte non sur la dulcite, mais sur l'acide benzoïque qui lui est uni. La dulcite nitrobenzoïque est attaquée par l'amalgame de sodium en présence de l'alcool, en régénérant la dulcite et les sels des dérivés amidés de l'acide benzoïque.

2° *Dulcitane tétrabenzoïque* $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)^4$. — 1. Ce composé se trouve dans les eaux mères de la préparation de la dulcite benzoïque. On évapore ces eaux mères et on les traite par l'éther froid, qui dissout la dulcitane benzoïque et l'éther benzoïque qui a pu se former dans la préparation; il se sépare un peu de dulcite hexabenzoïque insoluble. La solution éthérée est agitée avec une solution de carbonate de potasse, puis on y verse un volume double d'alcool; il se précipite ainsi un composé poisseux que l'on purifie complétement en le redissolvant dans l'éther et le précipitant une seconde fois par l'addition d'alcool. Ce produit est desséché à 140 degrés pendant deux ou trois heures.

2. Il m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière employée........	0,217
Acide carbonique........	0,561
Eau....................	0,098

ou en centièmes :

		$C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)^4$.
C............	70,5	70,3
H...........	5,0	4,8

3. La dulcitane tétrabenzoïque est solide à la température ordinaire; elle a la consistance d'une résine; elle est sans saveur; sans odeur bien sensible à la température ordinaire, elle développe une odeur aromatique très-manifeste à 150 degrés, se rapprochant un peu de l'odeur de l'éther benzoïque. On peut la sublimer sans la charbonner en en chauffant une petite quantité sur une lame de platine.

Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, un peu soluble dans l'alcool chaud ou dans des mélanges d'alcool et d'éther à volumes égaux. L'éther dissout une grande quantité de dulcitane benzoïque, même à froid.

4. La dulcitane tétrabenzoïque n'est pas attaquée par l'eau bouillante; les solutions alcalines étendues sont également à 100 degrés presque sans action sur ce corps : il faut, pour terminer la saponification, maintenir la température à 140 ou 150 degrés pendant plus de huit heures. Il se forme alors des benzoates et de la dulcitane, mais il est difficile de séparer ce produit de la masse saline qui l'accompagne.

L'acide nitrosulfurique transforme la dulcitane benzoïque en un dérivé nitré qui paraît être une combinaison de dulcitane et d'acide nitrobenzoïque.

5. Les composés benzoïques de la dulcite connus jusqu'à ce jour, au nombre de trois, dulcite hexabenzoïque, dulcitane dibenzoïque ([1]), dulcitane tétrabenzoïque, sont, comme on le voit, en tous points comparables aux composés que j'ai obtenus avec la dulcite et l'acide acétique.

CHAPITRE III.

COMBINAISONS DE LA DULCITE AVEC LES ACIDES CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE ET IODHYDRIQUE.

Dans le cours de mes expériences, j'ai observé deux genres bien distincts de combinaisons de la dulcite avec les hydracides. Le premier comprend les corps formés par l'union d'une molécule de dulcite et d'une molécule d'acide, sans élimination d'eau; le second comprend les composés formés avec élimination d'eau, c'est-à-dire les

---

([1]) BERTHELOT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. 452; 1855.

éthers véritables de la dulcite ou de la dulcitane. Je décrirai successivement ces composés en commençant par le premier groupe.

§ I. — *Combinaison de la dulcite avec les hydracides sans élimination d'eau.*

1. Les corps que je décris offrent cette particularité, qu'étant formés par l'union d'un acide avec un composé neutre sans qu'il y ait élimination d'eau, ils conservent une capacité de saturation égale à celle du composé acide qui leur a donné naissance; ou bien encore ils se dédoublent par les plus faibles actions, en régénérant les deux composés qui ont servi à les former.

2. On a déjà indiqué quelques combinaisons analogues à celles que je vais décrire : telle est la combinaison de mannite et d'acide formique observée par M. Knop (1); tel est également l'acide butyroglycérique observé par M. Berthelot (2).

3. On peut également rapprocher de ces composés les combinaisons cristallisées, obtenues par l'union de certaines matières sucrées avec les chlorures, bromures, iodures alcalins; on pourrait envisager ces combinaisons comme des sels formés au moyen d'acides complexes, analogues aux corps que je vais décrire, et qui sont au nombre de trois : le chlorhydrate, le bromhydrate et l'iodhydrate de dulcite.

1° *Chlorhydrate de dulcite ou acide dulcichlorhydrique* $C^{12}H^{14}O^{12}HCl, 3H^2O^2$.— 1. Ce composé prend naissance quand on essaye de dissoudre de la dulcite dans de l'acide chlorhydrique en solution saturée à une basse tem-

---

(1) Knop, *Jahresbericht von J. Liebig für* 1849, p. 467.

(2) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 271; 1854.

pérature. Quand on met de la dulcite en poudre fine, en contact avec une solution d'acide chlorhydrique saturée à zéro, on remarque que la dissolution s'effectue avec une notable absorption de chaleur; dans mes expériences, l'abaissement de température a été de 2°,5.

Les solutions ainsi formées renferment jusqu'à 50 ou 60 pour 100 de dulcite, d'autant plus que l'acide chlorhydrique employé est plus concentré.

2. Si l'on abandonne cette solution pendant une journée à la température de la glace fondante, il s'y dépose de volumineux cristaux de la combinaison chlorhydrique. Pour analyser cette substance, on essuie rapidement les cristaux entre des doubles de papier à filtrer, on les pèse en les renfermant dans des tubes fermés, de façon à éviter l'influence de l'air. L'acide chlorhydrique a été dosé à l'état de chlorure d'argent; on peut également dissoudre la matière dans l'eau et déterminer la proportion de liqueur alcaline titrée nécessaire pour neutraliser la liqueur; on arrive ainsi au même résultat par les deux procédés.

On détermine le poids de dulcite combinée en chauffant la substance à 100 degrés à l'étuve : tout l'acide chlorhydrique et l'eau sont volatilisés et il reste de la dulcite pure.

3. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée..........	0,292
	Chlorure d'argent..........	0,156
II.	Matière employée..........	0,541
	Chlorure d'argent..........	0,295
III.	Matière employée..........	0,326
	Dulcite..................	0,217

ou en centièmes :

	I	II	III	$C^{12}H^{14}O^{12}HCl3H^2O^2$
$C^{12}H^{14}O^{12}$....	»	»	66,5	66,8
Cl.........	13,1	13,5	»	13,0

4. Le chlorhydrate de dulcite se présente sous la forme de cristaux volumineux ayant quelquefois plusieurs centimètres de côté. Ces cristaux s'effleurissent immédiatement à l'air en perdant une partie de leur acide chlorhydrique. Cette circonstance rend impossible la détermination de la valeur des angles; on ne peut les conserver d'ailleurs qu'à l'abri du contact de l'air; l'acide chlorhydrique très-concentré les dissout à l'aide d'une faible élévation de température; cette solution dépose de nouveau le même composé par un refroidissement lent.

Une solution concentrée de dulcite dans l'acide chlorhydrique saturé à zéro laisse déposer de la dulcite pure et cristallisée, quand on l'additionne d'un volume d'eau égal au volume de la solution. Une petite quantité d'eau ajoutée à des cristaux de chlorhydrate de dulcite les dissout d'abord; mais, au bout de peu d'instants, il se dépose des cristaux de dulcite. L'alcool décompose immédiatement ce corps en mettant en liberté la dulcite.

Les solutions concentrées de dulcite dans l'acide chlorhydrique, contenant 17 grammes de dulcite dans 45 centimètres cubes de solution, ne dévient pas le plan de polarisation, même sous une épaisseur de 350 millimètres.

2° *Bromhydrate de dulcite* $C^{12}H^{14}O^{12}HBr,3H^2O^2$. — 1. Ce composé se forme dans les mêmes conditions que le précédent. Lorsque l'on dissout de la dulcite dans de l'acide bromhydrique en solution aqueuse, d'une densité égale à 1,85, on observe un dégagement de chaleur. On a ajouté deux grammes de dulcite en poudre fine à 10 centimètres cubes d'acide bromhydrique, les deux substances étant à la température de + 12 degrés; la température s'est élevée tout le temps qu'a duré la solution; au bout d'une minute, le thermomètre marquait + 19 degrés, ce qui constituait une variation totale de + 7 degrés. Le dépôt de bromhydrate cristallisé ne s'est effectué que douze heures après, à la température ambiante.

2. Quand on veut préparer une certaine quantité de bromhydrate de dulcite, on peut dissoudre à l'aide de la chaleur une proportion double de ce corps dans la même quantité d'acide, puis abandonner le tout à la température ambiante; au bout d'un ou deux jours, la majeure partie du composé est déposée sous forme de cristaux ayant quelquefois 1 centimètre de côté; leur composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12} + HBr + 3H^2O^2.$$

3. Ils ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée.............	0^{gr},290
	Bromure d'argent.............	0,177
II.	Matière employée.............	0,3085
	Bromure d'argent............	0,1900

L'emploi des liqueurs alcalines titrées donne les mêmes résultats. J'ai déterminé le poids de dulcite entré en combinaison, en enlevant l'acide bromhydrique par le sulfate d'argent, filtrant la liqueur et lavant le précipité. Le sulfate d'argent dissous est précipité par le chlorure de baryum ajouté en proportion convenable : la liqueur filtrée donne la dulcite par évaporation. Voici le résultat de deux essais :

III.	Matière employée............	0^{gr},412
	Dulcite combinée............	0,235
IV.	Matière employée.............	0,627
	Dulcite combinée.............	0,363

ce qui répond, en centièmes, à

	I.	II.	III.	IV.	$C^{12}H^{14}O^{12}HBr^{3}H^{2}O^{2}$.
$C^{12}H^{14}O^{12}$..	»	»	57,1	57,9	57,4
Br.......	25,9	26,1	»	»	25,9

4. Le bromhydrate de dulcite est cristallisé, il est décomposé par les moindres influences; il est cependant un

peu moins instable que le composé chlorhydrique. Exposé à l'air, il perd un peu d'acide bromhydrique, il attire en même temps l'humidité en assez grande proportion pour dissoudre une partie du composé en le détruisant.

Une petite quantité d'eau ajoutée au bromhydrate de dulcite dissout d'abord ce corps; mais, au bout de peu d'instants, on voit se déposer de cette solution acide de la dulcite pure et cristallisée.

Le bromhydrate de dulcite se dissout dans l'acide bromhydrique concentré, surtout à la faveur d'une faible élévation de température; le composé cristallise très-aisément par le refroidissement. Il est utile de ne pas prolonger l'action de la chaleur en présence de l'acide bromhydrique, car alors on formerait une certaine proportion d'éthers véritables de la dulcite.

Le bromhydrate de dulcite doit être conservé dans des tubes de verre scellés à la lampe d'émailleur, de façon à le soustraire à l'action d'une atmosphère renouvelée.

La dulcite est bien moins soluble dans l'acide bromhydrique de densité égale à 1,85 que dans l'acide chlorhydrique saturé à zéro.

Iodhydrate de dulcite $C^{12}H^{14}O^{12}HI, 3H^2O^2$. — **1.** La dissolution de la dulcite dans de l'acide iodhydrique aqueux d'une densité égale à 2 est accompagnée d'une élévation notable de température.

5 grammes de dulcite et 15 grammes d'acide iodhydrique en solution aqueuse sont mis en présence à la même température de + 12 degrés. La dissolution est très-rapide; le thermomètre plongé dans le mélange indique alors une température de + 18 degrés, puis, au bout d'une minute, le liquide se remplit de cristaux, et la température du mélange finit par s'élever encore de + 18 à + 30 degrés, point où elle reste stationnaire un instant pour s'abaisser ensuite. Cela constitue une variation totale de température de + 18 degrés.

2. On obtient des cristaux assez volumineux d'iodhydrate de dulcite en faisant dissoudre ce composé dans l'excès d'hydracide à une température qui ne doit pas dépasser 60 degrés et qu'il est important de ne pas trop prolonger, l'acide iodhydrique attaquant déjà la dulcite à cette température en mettant de l'iode en liberté et en fournissant des produits de réduction extrêmement complexes. Le corps ainsi obtenu répond à la composition exprimée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12}HI, 3H^2O^2.$$

3. Les procédés qui m'ont servi pour en déterminer la composition sont les mêmes que ceux qui ont été employés pour le bromhydrate de dulcite. Ce produit m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	gr 0,273
	Iodure d'argent	0,176
II.	Matière employée	0,436
	Dulcite	0,215

ce qui répond, en centièmes, à

	I.	II.	$C^{12}H^{14}O^{12}HI, 3H^2O^2$.
$C^{12}H^{14}O^{12}$....	49,3	»	50,0
I..........	»	34,9	34,8

4. L'iodhydrate de dulcite est un peu moins altérable que le chlorhydrate correspondant. Cependant on doit le renfermer dans des vases scellés à la lampe pour le conserver; il est soluble dans l'acide iodhydrique concentré.

L'eau décompose entièrement ce corps à la température ordinaire; les alcalis produisent le même résultat; la chaleur le détruit complétement, même à l'abri de l'air. Dès 100 degrés, il y a mise en liberté d'iode et production de composés très-complexes : chauffé en présence d'un excès

d'acide iodhydrique concentré, il fournit, entre autres produits, de l'iodhydrate d'hexylène ([1]).

5. J'ai essayé de réaliser les combinaisons correspondantes avec diverses autres matières sucrées, la mannite, la glucose et la galactose; ces divers corps se dissolvent dans les hydracides en solution concentrée, en produisant souvent de notables élévations de température; mais je n'ai pas réussi à obtenir de cette façon de combinaisons cristallisées.

La mannite est soluble presque en toutes proportions dans les solutions acides saturées. Quand on étend d'un volume d'eau égal ces solutions, qui ont la consistance d'un sirop épais, une partie de la mannite cristallise sous la forme habituelle; ces solutions dévient légèrement vers la droite le plan de polarisation. Les solutions des glucoses dans l'acide iodhydrique s'altèrent à la température ordinaire.

§ II. — *Combinaisons de la dulcite et des hydracides avec élimination d'eau (éthers neutres).*

1° *Éthers chlorhydriques; dulcite dichlorhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2}$.— 1. On obtient la dulcite dichlorhydrique en chauffant à 100 degrés pendant quarante-huit heures 1 partie de dulcite et 10 à 12 parties d'acide chlorhydrique en solution saturée à zéro; par le refroidissement, il se dépose de la dulcite dichlorhydrique cristallisée en petites paillettes. Souvent il arrive que ce composé reste en dissolution dans l'acide après le refroidissement; on introduit alors dans le tube qui le contient quelques cristaux précédemment obtenus pour déterminer la cristallisa-

([1]) ERLENMEYER et WANKLYN, *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. V, p. 641; 1862.

tion du produit. On en obtient ainsi près de la moitié du poids de la dulcite employée.

Le produit que l'on prépare ainsi est toujours plus ou moins coloré; il est préférable, pour obtenir de la dulcite dichlorhydrique incolore, de traiter par l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, de la dulcitane monochlorhydrique $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$, obtenue dans une précédente opération; l'acide chlorhydrique s'ajoute sans qu'il y ait élimination d'eau.

2. Quelquefois, lorsqu'on emploie pour cette préparation de la dulcitane chlorhydrique et de l'acide chlorhydrique dont on achève la saturation à la température produite par un mélange de sel et de glace pilée dans le tube même qui sert à la préparation, il se forme une combinaison cristallisée de dulcite dichlorhydrique et d'acide chlorhydrique

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2} + HCl + x(H^{2}O^{2}),$$

analogue à celles que j'ai préparées avec la dulcite et les hydracides.

Quand on expose de pareils cristaux à l'air, ils s'effleurissent en dégageant continuellement des vapeurs d'acide chlorhydrique; l'eau les décompose immédiatement; il reste alors un résidu pulvérulent, insoluble dans l'eau, de dulcite dichlorhydrique pure.

3. Quelle que soit la méthode employée pour préparer la dulcite dichlorhydrique, elle se présente avec les mêmes caractères. On peut la laver avec de l'eau froide pour enlever les eaux mères acides qui imprègnent les cristaux; on égoutte ces cristaux sur des plaques de porcelaine dégourdie; on peut alors en achever la dessiccation à une température qui ne doit pas dépasser 60 degrés, si l'on ne veut pas détruire partiellement le composé.

On ne peut pas le purifier en essayant de le faire cristalliser de solutions faites à chaud dans l'eau ou l'al-

cool, etc., tous ces agents dédoublant la dulcite dichlorhydrique, ainsi que nous le verrons, en acide chlorhydrique et en dulcitane monochlorhydrique.

4. La dulcite dichlorhydrique m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

		gr
I.	Matière employée...........	0,2265
	Acide carbonique...	0,2755
	Eau......................	0,1222
II.	Matière employée...........	0,259
	Chlorure d'argent...........	0,338
III.	Matière employée...........	0,2215
	Chlorure d'argent...........	0,2900
IV.	Matière employée...........	0,169
	Chlorure d'argent...........	0,220

ou, en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2}$.
C....	33,2	»	»	»	33,8
H....	5,9	»	»	»	5,5
Cl....	»	32,4	32,4	32,2	32,4

La coloration du produit n'influe pas sur les résultats de l'analyse.

5. La dulcite dichlorhydrique se présente sous forme de petites lames cristallisées, sans odeur ni saveur. Chauffés vers 180 degrés en vase ouvert, les cristaux fondent en perdant la moitié de leur acide chlorhydrique ; le produit qui se forme, et qui est de la dulcitane chlorhydrique, se décompose également à une température à peine supérieure. Les vapeurs qui se dégagent quand on chauffe la dulcite chlorhydrique brûlent avec une flamme verte sur les bords.

La dulcite dichlorhydrique est insoluble dans l'eau et l'alcool. A froid, elle se dissout un peu dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique.

6. La formation de la dulcite dichlorhydrique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 2HCl - 2H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2;$$

l'eau à 100 degrés la saponifie immédiatement. Quand on essaye de dissoudre ce corps, la solution devient très-acide et par l'évaporation on n'obtient que de la dulcitane chlorhydrique mêlée de dulcitane. Les équations suivantes rendent compte de ces transformations :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2 - HCl = C^{12}H^2(H^2O^2)^4HCl,$$
$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + H^2O^2 - HCl = C^{12}H^2(H^2O^2)^5.$$

En prolongeant le contact avec l'eau à 100 degrés, on finit par transformer presque entièrement le produit en dulcitane. Les alcalis fixes en solution produisent le même résultat ; la première action commence déjà à la température ordinaire.

L'alcool dédouble également la dulcite dichlorhydrique à la température de l'ébullition.

L'ammoniaque en solution alcoolique la transforme à 100 degrés en chlorhydrate d'ammoniaque et en chlorhydrate d'une base nouvelle, la dulcitammine, qui reste en solution. Dans cette réaction, il y a en même temps fixation d'une molécule d'eau ; j'étudierai cette réaction importante dans un Chapitre spécial.

L'acide chlorhydrique en solution saturée à — 10 degrés dissout la dulcite dichlorhydrique et forme avec ce corps un composé très-instable cristallisé, analogue aux composés que j'ai déjà décrits et formés par l'union de la dulcite avec les hydracides sans élimination d'eau. L'acide chlorhydrique seul ne paraît pas fournir de produits neutres contenant une quantité d'acide chlorhydrique combiné plus considérable que celle qui existe dans le composé chlorhydrique.

7. La dulcite dichlorhydrique réagit énergiquement

sur le perchlorure de phosphore. On modère l'action en additionnant le perchlorure de son poids d'oxychlorure et en ajoutant du chloroforme en quantité suffisante. La réaction s'établit dès que l'on chauffe ; à chaque addition de dulcite chlorhydrique, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance.

On décompose par l'eau l'excès de perchlorure de phosphore et tout l'oxychlorure. La solution chloroformique est agitée avec une lessive alcaline : par l'évaporation elle abandonne un composé huileux qui présente sensiblement la composition d'une dulcitane trichlorhydrique. Ses vapeurs irritent vivement les muqueuses, elles provoquent le larmoiement ; cette action se prolonge longtemps encore après que l'on a manié ce composé. Ce corps ne renferme pas de phosphore ; traité par l'eau bouillante, il se décompose à la longue en fournissant un composé soluble dans l'eau, différent de la dulcitane monochlorhydrique.

8. La dulcite dichlorhydrique se dissout dans l'acide nitrique fumant. L'addition d'acide sulfurique concentré en sépare de la dulcite chloronitrique

$$C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HCl)^{2}.$$

2° *Dulcitane monochlorhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl.)$ —
1. On prépare ce composé en évaporant au bain-marie les eaux acides d'où s'est séparée la dulcite chlorhydrique, jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique et toute l'eau aient disparu. Si l'on abandonne ce corps sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, il finit par se concréter en une masse cristallisée contenant un peu de dulcitane ; on la comprime entre des doubles de papier, puis on la traite par l'éther, qui dissout assez facilement la dulcitane chlorhydrique et qui laisse la dulcitane et des traces de dulcite dichlorhydrique. A l'évaporation au bain-marie, il reste un liquide sirupeux qui se solidifie au bout de plusieurs jours.

On peut également préparer la dulcitane chlorhydrique en traitant la dulcite dichlorhydrique par l'eau bouillante. Une fois que tout est dissous, il suffit d'évaporer à siccité et de purifier le produit par l'éther comme précédemment. La dulcitane chlorhydrique se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2} - HCl = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl).$$

2. La dulcitane chlorhydrique m'a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

I.	Matière employée	gr 0,243
	Acide carbonique	0,354
	Eau	0,139
II.	Matière employée	0,214
	Chlorure d'argent	0,167
III.	Matière employée	0,237
	Chlorure d'argent	0,188

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}HCl$.
C	39,7	»	»	39,4
H	6,2	»	»	6,0
Cl	»	19,2	19,4	19,4

3. La dulcitane monochlorhydrique est solide, cristallisée en longues aiguilles groupées concentriquement; elle fond à 90 degrés en un liquide incolore, qui reste plusieurs jours avant de se solidifier; à 290 degrés, elle se décompose en perdant de l'acide chlorhydrique et de l'eau. Quand on en chauffe un peu sur une lame de platine, ce corps se volatilise sans laisser de résidu charbonneux. La dulcitane chlorhydrique est soluble, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'éther ne l'enlève que très-imparfaitement à ses solutions aqueuses. En solution aqueuse, elle n'a pas d'action marquée sur la lumière polarisée; cependant on a mesuré une très-faible déviation vers la droite, qui correspondrait à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = +14'$ à $15'$.

4. L'eau bouillante saponifie partiellement la dulcitane chlorhydrique; les solutions alcalines étendues la décomposent en formant des chlorures et de la dulcitane sensiblement pure

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + MHO^2 - MCl = C^{12}H^2(H^2O^2)^5.$$

5. L'ammoniaque en dissolution dans l'alcool agit différemment. Une partie de l'alcali saponifie la dulcitane chlorhydrique; mais la plus grande portion de l'alcali se fixe directement sur la dulcitane monochlorhydrique pour former le chlorhydrate d'une base oxygénée, la dulcitammine

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + AzH^3 + HO^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3)HCl.$$

Je décrirai ce composé dans un Chapitre séparé.

6. L'acide chlorhydrique très-concentré transforme partiellement la dulcitane chlorhydrique en dulcite dichlorhydrique; c'est le procédé qui permet d'obtenir ce dernier composé dans le plus grand état de pureté. Il est bon d'employer de l'acide saturé à la température la plus basse possible, dans la proportion de 10 parties de solution pour une de dulcitane chlorhydrique : la température doit être portée à 100 degrés pendant au moins six heures.

7. L'acide bromhydrique, d'une densité comprise entre 1,7 et 1,8, transforme très-rapidement la dulcitane monochlorhydrique en un composé renfermant à la fois du brome et du chlore au nombre de ses éléments

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + HBr = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)(HBr).$$

Je décrirai un peu plus loin ce composé, qui est l'analogue de la dulcite dichlorhydrique. Le brome est sans action à 50 degrés sur la dulcitane chlorhydrique.

8. La dulcitane chlorhydrique se dissout aisément dans l'acide nitrosulfurique; quand on verse ce mélange dans une grande quantité d'eau, il se sépare des gouttelettes

huileuses plus lourdes que l'eau. Ce composé renferme les éléments du chlore et de l'acide nitrique; il est soluble dans l'éther froid.

Sa composition n'a pas pu être déterminée exactement, parce que le produit est très-altérable. Les nombres fournis par l'analyse sont intermédiaires entre les nombres exigés par la formule d'une dulcitane chlorhydrique trinitrique et ceux exigés par la formule d'une dulcitane chlorhydrique tétranitrique

$$C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HCl);$$

c'est un composé visqueux à demi solide, se décomposant spontanément en dégageant des vapeurs nitreuses, et en formant un corps cristallisé en longues aiguilles.

9. J'ai chauffé à 100 degrés équivalents égaux d'acétate de potasse fondu et de dulcitane chlorhydrique dissoute dans l'alcool absolu. Après trois heures, tout le potassium était précipité à l'état de chlorure; le liquide était acide, il contenait de l'acide acétique et de la dulcitane. Le benzoate de potasse, dans les mêmes conditions, a fourni du chlorure de potassium, de l'éther benzoïque et de la dulcitane : l'action est plus lente avec ce dernier sel. Dans l'un et l'autre cas, il ne s'est pas formé de produits solubles dans l'éther : ni dulcitane acétique ou benzoïque, ni combinaison d'alcool et de dulcitane. Les sels précédents ont simplement, en présence de l'alcool, déterminé la saponification de l'éther chlorhydrique.

10. J'ai traité une solution de dulcitane chlorhydrique par de l'amalgame de sodium contenant $2\frac{1}{2}$ pour 100 environ de métal alcalin, en ayant soin de ne pas déterminer d'élévation de température et en saturant de temps en temps l'alcali formé par de l'acide sulfurique étendu. Je me suis assuré d'ailleurs que la soude libre ne décompose pas sensiblement la dulcitane chlorhydrique dans les mêmes conditions.

A la fin de l'opération, j'ai saturé exactement la soude par de l'acide sulfurique étendu, puis j'ai séparé l'excès de sulfate de soude et la majeure partie du chlorure de sodium par des cristallisations successives. A ce moment, j'ai étendu d'eau la liqueur et je l'ai agitée au contact du sulfate d'argent. Le liquide filtré a été traité par l'hydrogène sulfuré, filtré de nouveau, puis saturé exactement par du carbonate de soude. Le liquide évaporé a été séparé des sels minéraux par plusieurs traitements à l'alcool absolu.

On obtient ainsi un produit ne laissant plus de cendres quand on le calcine. Il a l'aspect d'une solution de gomme qui s'est évaporée presque complétement; il n'a pas d'odeur à la température ordinaire; il est presque insipide.

Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

	gr
Matière employée	0,2425
Acide carbonique	0,4250
Eau	0,1770

ou, en centièmes :

		$C^{12}H^{12}O^{8}$.
C	47,8	48,7
H	8,1	8,2

Ce composé ne renferme plus de chlore. Traité à 100 degrés par l'acide chlorhydrique saturé à froid, il produit une solution qui, placée au-dessus de la chaux vive, abandonne à la température ordinaire des cristaux microscopiques d'un composé chloré.

J'ai obtenu le même composé en essayant de réduire la dulcite dichlorhydrique dans des conditions analogues.

3° *Dulcite dibromhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2}$. — Ce composé s'obtient par les mêmes méthodes que la dulcite dichlorhydrique. On chauffe pendant trois ou quatre heures à 100 degrés un mélange de 1 partie de dulcite et 10 parties d'acide bromhydrique d'une densité égale à 1,7; il est bon de ne pas employer cet acide au maximum de

saturation et surtout de ne pas prolonger trop longtemps l'action de la chaleur pour éviter la formation de produits plus avancés, de substitution de l'acide bromhydrique, et surtout de produits charbonneux. Au bout d'un jour ou deux, les tubes où l'on a fait la réaction contiennent une certaine quantité de cristaux de dulcite dibromhydrique

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 2HBr - 2H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2.$$

On les sépare du liquide acide en filtrant le tout sur de l'amiante. Les eaux acides évaporées fournissent un sirop très-coloré, contenant de la dulcitane bromhydrique, d'où l'on sépare difficilement ce produit. On les utilise au contraire avantageusement pour préparer une nouvelle proportion de dulcite bromhydrique; pour cela il suffit de chauffer une heure ou deux ce sirop en présence de sept à huit fois son volume d'acide bromhydrique.

La dulcite dibromhydrique que l'on obtient ainsi est toujours fortement colorée par des matières charbonneuses. Pour l'avoir incolore, on la traite par l'eau bouillante, qui la transforme en dulcitane bromhydrique que l'on purifie facilement, puis enfin on chauffe ce produit à 100 degrés, au contact de l'acide bromhydrique, pendant une heure ou deux. On obtient ainsi un composé cristallisé en petites lamelles et à peine coloré

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr) + (HBr) = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2.$$

2. Ce corps m'a donné à l'analyse les nombres suivants:

		gr
I.	Matière employée	0,279
	Bromure d'argent	0,341
II.	Matière employée	0,287
	Bromure d'argent	0,349
III.	Matière employée	0,372
	Acide carbonique	0,319
	Eau	0,152

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2}$
C......	»	»	23,4	23,4
H.....	»	»	4,1	3,9
Br.....	52,0	51,7		51,9

3. La dulcite dibromhydrique possède des propriétés très-voisines de celles de la dulcite dichlorhydrique. C'est un corps cristallisé se détruisant quand on le chauffe au-dessus de 100 degrés, en perdant de l'acide bromhydrique ; il brûle en produisant une flamme verte. Il est insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'acide bromhydrique.

L'eau chaude décompose la dulcite dibromhydrique en mettant en liberté de l'acide bromhydrique et en produisant la dulcitane monobromhydrique. Les alcalis en solution aqueuse opèrent d'abord à 100 degrés la même transformation, puis finalement fournissent de la dulcitane. L'ammoniaque attaque la dulcite dibromhydrique en donnant du bromhydrate d'ammoniaque, du bromhydrate de dulcitammine et un peu de dulcitane.

L'acide nitrique fumant dissout la dulcite dibromhydrique ; par l'addition d'acide sulfurique concentré il se sépare une masse cristalline de dulcite bromonitrique

$$C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HBr)^{2}.$$

4° *Dulcitane bromhydrique* $C^{12}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)$. — 1. Ce composé s'obtient en dissolvant de la dulcite dibromhydrique dans l'eau chaude ; il y a dédoublement de cette matière en acide bromhydrique et en dulcitane monobromhydrique

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2} - HBr = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr).$$

Par l'évaporation on obtient une masse sirupeuse qui finit par se solidifier entièrement. On exprime ces cristaux entre des doubles de papier, on les fait dissoudre dans l'éther ; la solution éthérée évaporée abandonne la dulci-

tane bromhydrique à l'état d'un sirop qui finit par cristalliser en longues aiguilles groupées concentriquement. On obtient également ce composé en évaporant les eaux mères de la préparation de la dulcite dibromhydrique, mais le produit ainsi préparé est toujours coloré.

2. La dulcitane bromhydrique pure m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,289
	Bromure d'argent	0,239
II.	Matière employée............	0,314
	Acide carbonique	0,364
	Eau	0,139

ou, en centièmes :

	I.	II.	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)$.
C......	»	31,6	31,7
H......	»	4,9	4,8
Br.....	35,2	»	35,2

3. La dulcitane dibromhydrique cristallise en longues aiguilles fusibles à 143 degrés en un liquide qui ne se solidifie que plusieurs jours après. Si l'on maintient le corps fondu à 143 degrés, il noircit très-rapidement en perdant de l'acide bromhydrique. La dulcitane bromhydrique est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; l'éther ne l'enlève pas à ses solutions aqueuses ; ses solutions n'ont pas d'action sensible sur la lumière polarisée.

4. L'eau à 100 degrés décompose la dulcitane bromhydrique en régénérant de la dulcitane. Les alcalis fixes hydratés en solution produisent la même action ; l'ammoniaque en solution alcoolique la transforme en bromhydrate de dulcitammine. L'acide bromhydrique en solution concentrée de dulcite égale à 1,7 transforme très-rapidement la dulcitane bromhydrique en dulcite dibromhydrique.

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr) + HBr = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2}.$$

5. L'acide chlorhydrique en solution saturée à zéro, chauffé à 100 degrés en présence du quinzième de son poids de dulcitane bromhydrique, la transforme en dulcitane dichlorhydrique

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr) + 2HCl - HBr = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(H^2Cl)^2,$$

ainsi que l'indique l'analyse

I.	Matière employée...........	0g,258
	Chlorure d'argent............	0,330
II.	Matière employée.............	0,197
	Chlorure d'argent.............	0,253

ou, en centièmes :

	I.	II.	$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2$.
Cl......	31,6	32,4	32,4

Le poids du chlorure d'argent ne varie pas quand on le maintient fondu pendant une demi-heure au milieu d'un courant de chlore gazeux.

6. L'acide nitrique fumant additionné d'acide sulfurique attaque la dulcitane bromhydrique en fournissant un composé nitrique renfermant du brome au nombre de ses éléments; seulement ce composé n'a pas été obtenu à un état de pureté suffisant pour être analysé. Il est liquide à la température ordinaire; il se dissout dans l'alcool et dans l'éther, l'eau ne le dissout pas. Il brûle avec une flamme verte et livide, en laissant un volumineux résidu de charbon. Ce composé s'altère à la température ordinaire en dégageant des vapeurs azotiques.

5° *Dulcitane tétrabromhydrique* $C^{12}H^2(H^2O^2)(HBr)^4$. — 1. C'est le composé que l'on obtient en chauffant à 100 degrés pendant quarante-huit heures la dulcite avec vingt fois son poids d'une solution d'acide bromhydrique ayant une densité égale à 1,85. Il se forme dans ces conditions un liquide noir huileux, un peu plus lourd que l'acide

bromhydrique ; il est mélangé de matières ulmiques insolubles.

On étend d'eau le contenu des tubes et on l'agite avec du chloroforme. La solution chloroformique est laissée un jour en contact avec du noir animal, puis filtrée ; après l'évaporation du chloroforme, il reste un liquide incolore huileux, se colorant en brun par l'évaporation à 120 degrés, et qui est la dulcitane tétrabromhydrique. Les eaux mères acides de cette préparation ne contiennent que des composés bromés incristallisables et fortement colorés.

2. La dulcitane tétrabromhydrique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée........	0,238
	Bromure d'argent........	0,425
II.	Matière employée........	0,175
	Bromure d'argent........	0,318
III.	Matière employée........	0,541
	Acide carbonique........	0,336
	Eau....................	0,099

ou, en centièmes :

	I	II	III	$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(HBr)^{4}$.
C.....	»	»	16,9	17,3
H.....	»	»	2,0	1,9
Br....	75,99	77,3	»	76,9
O.....	»	»	»	3,8
				99,9

La dulcitane tétrabromhydrique est un liquide très-épais, presque solide à la température ordinaire ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; il est sensiblement volatil à 120 degrés, en répandant une odeur poivrée ; ses vapeurs irritent un peu les muqueuses. Il se décompose par la chaleur en donnant un résidu charbonneux difficile à brûler.

Ce composé ne régénère plus de dulcite ni de dulcitane par l'action de l'eau ou des alcalis hydratés ; il se forme des produits ulmiques très-divers par l'action de ces agents à une température comprise entre 100 et 160 degrés. L'acide nitrosulfurique n'a pas d'action sensible sur ce composé.

§ III. — *Action de l'acide iodhydrique sur la dulcite. Formation d'éther isohexyliodhydrique* [1] *et d'hydrure de dipropylène.*

1. La dulcite, chauffée en présence de l'acide iodhydrique, ne fournit pas de produits de substitution comparables aux éthers chlorhydriques. Dès que la température s'élève, il y a réduction de la matière organique, dépôt d'iode et formation de produits très-complexes, parmi lesquels le plus abondant est l'iodure d'isohexyle, déjà préparé ainsi par MM. Erlenmeyer et Wanklyn,

$$C^{12}H^{14}O^{12} + 11HI - 10I - 6H^2O^2 = C^{12}H^{13}I.$$

2. J'ai déterminé quelles sont les conditions les plus favorables pour obtenir ce composé à l'exclusion des produits intermédiaires. Toutes les fois que l'on emploie une proportion d'acide iodhydrique égale à celle indiquée par les auteurs précédents, on obtient une très-faible proportion d'iodure alcoolique, un tiers environ du poids de la dulcite employée ; il se forme en même temps des produits iodés très-divers qui rendent les purifications difficiles.

Les meilleures proportions à employer sont 10 parties de dulcite et 350 à 400 parties d'acide iodhydrique en solution saturée à zéro ; la réaction doit être effectuée rapidement, afin de soustraire les matières sucrées à l'action de l'iode qui prend naissance en même temps. J'ai

---

(1) Erlenmeyer et Wanklyn, *Journal für pracktische Chemie*, t. LXXXVII, p. 294 ; 1863.

distillé 10 grammes de dulcite avec 200 centimètres cubes d'acide iodhydrique, en opérant aussi rapidement que possible; j'ai obtenu ainsi 11 grammes d'iodure volatil entre 165 et 175 degrés et ayant les propriétés assignées à ce composé.

3. J'ai chauffé pendant huit heures à 270 ou 280 degrés de l'éther isohexyliodhydrique avec vingt fois son poids d'acide iodhydrique de densité égale à 2. Il se produit ainsi un liquide volatil qui surnage l'excès d'acide iodhydrique. Soumis à la distillation fractionnée, le produit se sépare en un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{14}$, qui passe entièrement à la distillation entre 58 et 62 degrés, et en carbures d'hydrogène saturés plus condensés; ces derniers corps sont en petite quantité.

Le carbure volatil à 58 degrés a toutes les propriétés des hydrures. Il ne se combine immédiatement ni avec le brome ni avec l'acide nitrique fumant; par son point d'ébullition il paraît être identique avec le composé que j'ai obtenu par l'hydrogénation de l'acétone.

CHAPITRE IV.

COMBINAISONS DE LA DULCITE AVEC PLUSIEURS ACIDES DIFFÉRENTS.

Les composés que j'ai obtenus par l'union de deux acides avec la dulcite sont tous neutres. Ce sont des éthers véritables de la dulcite.

J'ai déjà décrit le mode de formation (*voir* p. 55) de l'un de ces composés, la dulcite pentacétochlorhydrique, et ses principales propriétés. Je vais décrire successivement un certain nombre de composés du même genre, dérivés de la dulcite :

1° La dulcite chlorhydrobromhydrique

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)(HBr);$$

2° La dulcite chlorhydronitrique

$$C^{12}H^{2}(HCl)^{2}(AzHO^{6})^{4};$$

3° La dulcite bromhydronitrique

$$C^{12}H^{2}(HBr)^{2}(AzHO^{6})^{4}.$$

Je signalerai également un certain nombre de composés appartenant à cette série, et dont j'ai observé la formation au cours de mes recherches; telles sont : la dulcite diacétonitrique, la dulcitane diacétonitrique, la dulcitane chlorhydronitrique, la dulcitane bromhydronitrique.

J'ai également obtenu un composé cristallisé, formé par l'union de la dulcite avec trois acides différents : la dulcite chlorobromonitrique.

§ I. — *Combinaisons de la dulcite avec deux acides.*

1° *Dulcite chlorhydrobromhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)(HBr)$. — 1. On prépare ce composé en chauffant une heure à 100 degrés 1 partie de dulcitane chlorhydrique et 12 parties d'acide bromhydrique en solution saturée. Le contenu du tube se prend en une masse de cristaux que l'on fait égoutter et qu'on lave à l'eau froide. Sa formation est représentée par la formule

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)+HBr=C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)(HBr).$$

2. Ce composé, desséché à la température ordinaire, a donné à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée	0,231
	Chlorure et bromure d'argent	0,287
II.	Matière employée	0,268
	Chlorure et bromure d'argent	0,331
III.	Matière employée	0,285
	Chlorure et bromure d'argent	0,356
	Chlorure et bromure changé en chlor. d'argent	0,304

IV.	Matière employée	$0^{gr},416$
	Acide carbonique	0,417
	Eau	0,181

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)HBr$.
C	»	»	»	27,3	27,3
H	»	»	»	4,8	4,5
Cl	»	»	13,2	»	13,5
Br	»	»	30,1	»	30,3
O	»	»	»	»	24,3
					99,9
Cl + Br.	43,2	43,8	43,5	»	43,8

3. La dulcite chlorhydrobromhydrique présente tous les caractères de la dulcite dichlorhydrique; c'est une matière neutre inodore et insipide; elle est cristallisée; elle se décompose par l'action de la chaleur avant de fondre. Elle est insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans les solutions concentrées d'acide bromhydrique. Quand on la traite par l'eau bouillante, on la décompose en acide bromhydrique et en dulcitane monochlorhydrique à peu près pure. Une action plus prolongée du même agent donne naissance à de la dulcitane; les alcalis fixes hydratés en solution étendue produisent les mêmes dédoublements.

4. La dulcite chlorhydrobromhydrique se dissout aisément dans le double de son poids d'acide nitrique fumant; l'addition d'acide sulfurique concentré détermine la formation d'un dérivé nitrique

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)(HBr) + (AzHO^6)^4 - 4H^2O^2$$
$$= C^{12}H^2(AzHO^6)^4(HCl)(HBr).$$

La dulcite chlorhydrobromhydrique est transformée en dulcite dichlorhydrique par l'action, à la température de 100 degrés, d'un grand excès d'acide chlorhydrique concen-

tré. L'ammoniaque en solution alcoolique transforme ce composé en sel de dulcitammine, ainsi que cela a lieu avec la dulcite dichlorhydrique.

2° *Dulcite chlorhydronitrique* $C^{12}H^{8}(AzHO^{6})^{4}(HCl)^{2}$. — 1. On prépare ce corps en dissolvant la dulcite dichlorhydrique dans deux fois et demie son poids d'acide nitrique fumant et en ajoutant le double d'acide sulfurique concentré. Le liquide se prend en cristaux : après un contact d'un quart d'heure, on fait tomber le tout dans une grande quantité d'eau. La dulcite chlorhydronitrique se précipite sous forme de flocons incolores; on les recueille sur un entonnoir, puis on les fait dissoudre dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, le produit se sépare à l'état cristallin.

2. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée	0gr,395
	Chlorure d'argent	0,284
II.	Matière employée	0,380
	Acide carbonique	0,254
	Eau	0,079
III.	Matière employée	0,338
	Azote	0,049

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie.
C	»	18,2	»	18,1
H	»	2,3	»	2,0
Cl	17,8	»	»	17,8
Az	»	»	14,4	14,0

3. La dulcite chlorhydronitrique est cristallisée en petites paillettes ou en longues aiguilles déliées, selon que ce corps se dépose par refroidissement de la dissolution alcoolique ou par l'évaporation de l'alcool. Ses cristaux fondent à 108 degrés en un liquide qui se solidifie vers 100 degrés.

Chauffé sur une lame de platine, ce composé fond d'abord, puis prend feu et se détruit en produisant des vapeurs azotiques. Il reste en même temps un volumineux dépôt de charbon qui brûle sans laisser de cendres. Ce corps détone faiblement par l'action d'un choc violent.

La dulcite chlorhydronitrique est très-soluble dans l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'eau et l'éther; les alcalis hydratés la détruisent en fournissant des produits complexes. C'est un éther de la dulcite, au même titre que la dulcite hexanitrique. Sa formation répond à la formule

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2 + 4AzHO^6 - 4H^2O^2 = C^{12}H^2(AzHO^6)^4(HCl)^2.$$

La dulcite chlorhydronitrique est un composé inaltérable à l'air, beaucoup plus stable que la dulcite dichlorhydrique qui a servi à le former. C'est ainsi que l'alcool bouillant ne lui enlève pas d'acide chlorhydrique en proportion sensible.

3° *Dulcite bromhydronitrique* $C^{12}H^2(AzHO^6)^4(HBr)^2$. — 1. La dulcite bromhydronitrique s'obtient de la même manière que le composé précédent, en traitant à froid la dulcite dibromhydrique par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. Après dix minutes de contact, on projette le tout dans une grande quantité d'eau froide; le dérivé nitrique se sépare à l'état solide; sa formation est exprimée par l'équation

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)^2 + 4AzHO^6 - 4H^2O^2 = C^{12}H^2(AzHO^6)^4(HBr)^2.$$

On recueille le produit sur un filtre, on le lave avec soin avec de l'eau froide, puis on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

2. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Matière employée...............	gr 0,386
Bromure d'argent...............	0,293

II.	Matière employée..............	$0^{gr},621$
	Acide carbonique....	0,332
	Eau...............	0,118
III.	Matière employée...............	0,403
	$37^{cc},8$ azote sous la pression 760 et à zéro....................	0,0473

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HBr)^{2}$.
C....	»	14,6	»	14,7
H...	»	2,1	»	1,6
Az...	»	»	11,7	11,5
Br...	32,7	»	»	32,7

3. La dulcite bromhydronitrique est cristallisée. Elle fond à 110 degrés, elle se solidifie vers 105 degrés ; quand on porte cette matière à une température plus élevée, elle fuse en produisant des vapeurs nitriques et en laissant un résidu de charbon très-volumineux. On ne parvient qu'à grand'peine à la faire détoner par un choc violent sur une enclume de fer. C'est un corps assez stable ; il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et l'éther ; ses propriétés sont très-voisines de celles de la dulcite chlorhydronitrique.

§ II. — *Combinaisons de la dulcite avec plusieurs acides simultanément.*

Je n'ai préparé et isolé qu'un seul composé appartenant à ce groupe : c'est la *dulcite chlorhydrobromhydronitrique* $C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HCl)(HBr)$.

1. Ce composé se prépare de la même façon que les deux composés précédents. Sa formation est représentée par la formule suivante :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)(HBr) + 4AzHO^{6} - 4H^{2}O^{2}$$
$$= C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HCl)(HBr).$$

L'eau froide le sépare de sa solution dans l'acide nitrosulfurique à l'état solide; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

2. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée..........	0^{gr},371
	Chlorure et bromure d'argent.	0,276
	Chlorure d'argent total.......	0,237
II.	Matière employée...........	0,584
	Acide carbonique...........	0,345
	Eau......................	0,107

ou, en centièmes :

	I.	II.	$C^{12}H^2(AzHO^6)^4(HCl)(HBr)$.
C........	»	16,1	16,2
H........	»	2,0	1,8
Cl........	7,9	»	8,0
Br.......	18,0	»	18,0

3. La dulcite chlorhydrobromhydronitrique est cristallisée. Elle fond vers 115 degrés; ses propriétés sont presque identiques avec celles de la dulcite chlorhydronitrique.

4. L'acide nitrique fumant, agissant seul et à froid sur les éthers chlorhydrique et bromhydrique de la dulcite, donne également des composés nitriques renfermant moins d'acide nitrique combiné que les composés que je viens de décrire et qui paraissent, d'après mes analyses, correspondre à la série d'éthers de la dulcite dont la formule générale est

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^2(AzHO^6)^2(Az)^2.$$

Ces composés sont cristallisés; je n'en ai pas préparé de suffisantes quantités pour décrire leurs propriétés.

5. L'acide nitrique fumant, seul ou additionné d'acide sulfurique concentré, transforme la dulcitane et ses dérivés chlorhydriques et bromhydriques en éthers nitriques

neutres, solubles dans l'alcool et l'éther froid, insolubles dans l'eau; ces composés sont incristallisables. Par un contact suffisamment prolongé, on obtient avec la dulcitane chlorhydrique une substance renfermant une quantité d'azote voisine de celle exigée par la formule $C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HCl)$. Mais la purification de ces produits est difficile, et il reste encore de l'incertitude pour l'établissement de leurs formules.

CHAPITRE V.

ALCALI DÉRIVÉ DE LA DULCITE.

1. La dulcite, étant un alcool hexatomique, peut donner avec l'ammoniaque un certain nombre de composés renfermant les éléments de la dulcite unis à l'ammoniaque avec élimination simultanée d'eau,

$$C^{12}H^{14}O^{12} + m\,AzH^{3} - n\,H^{2}O^{2}.$$

Ces divers composés remplissent le rôle d'alcalis.

2. J'ai préparé le premier alcali de cette série, la dulcitammine $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}AzH^{3}$. Ce composé, ainsi que l'indique sa formule, est une monammine; de plus, cette substance peut encore remplir le rôle d'un alcool pentatomique, c'est-à-dire qu'elle pourra se combiner avec une, deux, trois, quatre ou cinq molécules d'acide monobasique, avec élimination simultanée d'eau et fournir des combinaisons possédant encore les propriétés des bases organiques, et se rapprochant ainsi par la complexité de leur formule des alcaloïdes naturels ou de certaines substances azotées basiques ou neutres que l'on rencontre dans la nature.

Cette manière de voir n'est pas une simple hypothèse; en effet, on a récemment extrait d'un grand nombre de produits formés par les organes des animaux une base

oxygénée puissante, la choline ou névrine ([1]), dérivant du glycol ordinaire, alcool diatomique, et provenant du dédoublement d'une substance plus complexe, la lécithine. On a d'ailleurs réalisé la synthèse de la névrine ([2]).

3. La dulcitammine est la monammine primaire artificielle qui renferme la plus grande proportion d'oxygène combiné; cette base se rapproche et par sa composition et par ses propriétés de la glycérammine ([3]), alcali qui a été obtenu avec la glycérine dans des conditions analogues. Je vais décrire ce composé, ainsi que ses sels, avec quelques détails.

1° *Chlorhydrate de dulcitammine* $C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3)HCl$. — **1.** On prépare le chlorhydrate de dulcitammine en chauffant à 100 degrés et pendant six heures une partie de dulcitane monochlorhydrique et dix parties d'alcool saturé de gaz ammoniac. Il ne se forme pas de chlorhydrate d'ammoniaque ou, du moins, il ne s'en dépose qu'une très-faible proportion provenant d'une réaction secondaire.

Le produit de la réaction est évaporé à siccité au bain-marie. Il renferme le chlorhydrate de la base nouvelle, un peu de dulcitane et du chlorhydrate d'ammoniaque en proportion correspondant à la quantité de dulcitane formée.

2. On sépare le chlorhydrate d'ammoniaque en reprenant la matière par l'alcool absolu, qui dissout le chlorhydrate de dulcitammine et la dulcitane. On ajoute à la solution alcoolique un volume double d'éther, en ayant soin de ne pas mélanger immédiatement l'éther. A mesure que les deux couches d'éther et de solution alcoolique se mélangent, on voit se former des cristaux ayant l'as-

---

([1]) STRECKER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 353.

([2]) WURTZ, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 112; 1859.

([3]) BERTHELOT et DE LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 317.

pect de grandes aiguilles; plus souvent ils sont groupés sous la forme de feuilles de fougère. Si l'on attend que les deux couches se soient mélangées entièrement, on observe la séparation d'un peu de dulcitane qui souille les cristaux. Le liquide éthéré fournit à l'évaporation une certaine quantité de chlorhydrate de dulcitammine pur, cristallisant difficilement.

3. La formation de la dulcitammine au moyen de la dulcitane monochlorhydrique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + AzH^3 + H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3)HCl.$$

Il y a fixation simultanée des éléments de l'ammoniaque et des éléments de l'eau; le mode de formation au moyen de la dulcite dichlorhydrique est exprimé par la formule

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2 + 2AzH^3 + H^2O^2 - AzH^3HCl$$
$$= C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3)HCl.$$

Il y a production simultanée de sel ammoniac. Les éthers bromhydriques donnent des résultats analogues. Il y a toujours formation d'une petite quantité de dulcitane produite par la saponification de la dulcitane chlorhydrique

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + AzH^3 + H^2O^2 - AzH^3HCl = C^{12}H^2(H^2O^2)^5.$$

4. Le chlorhydrate de dulcitammine est soluble dans l'éther contenant un tiers d'alcool concentré; il est soluble presque en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool; ces solutions cristallisent difficilement par l'évaporation. Le chlorhydrate de dulcitammine possède une saveur très-faiblement sucrée; traité par le chlorure de platine, il fournit un chloroplatinate soluble dans l'alcool concentré et cristallisable.

Le chlorure d'or fournit avec le chlorhydrate de dulcitammine un sel très difficilement cristallisable, extrême-

ment soluble. L'oxyde d'argent humide au contact de l'eau met en liberté la base.

2° *Dulcitammine.* — Pour obtenir ce corps, j'ai traité le chlorhydrate de dulcitammine pur par un excès d'oxyde d'argent en présence de l'eau; l'excès d'oxyde d'argent dissous est précipité exactement par une solution très-étendue d'acide chlorhydrique; la liqueur débarrassée de chlorure d'argent est évaporée en consistance sirupeuse. Cette solution ne dépose pas de cristaux; évaporée dans le vide, elle se présente sous la forme d'une masse presque solide qui constitue la base libre.

Ce composé possède les propriétés d'un alcali puissant. Ses solutions bleuissent fortement la teinture de tournesol rougie par les acides; elle attire l'acide carbonique de l'air; chauffée sur une lame de platine, elle produit des vapeurs dont l'odeur rappelle d'abord l'odeur de sucre brûlé, puis ensuite celle de la corne brûlée; il reste un résidu de charbon. La dulcitammine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons; elle forme des sels neutres avec les acides les plus énergiques, mais tous ces composés cristallisent difficilement, sauf le chloroplatinate.

3° *Chloroplatinate de dulcitammine.* — 1. Ce composé s'obtient en ajoutant du chlorure de platine en proportion calculée à une solution de chlorhydrate de dulcitammine pure; par l'évaporation dans le vide, il cristallise aisément en longues aiguilles de couleur jaune orangé. On purifie ce corps en le faisant cristalliser dans l'eau.

On peut le préparer directement au moyen du produit brut de la réaction de l'ammoniaque sur la dulcitane chlorhydrique. On le sépare du chloroplatinate d'ammoniaque au moyen de l'alcool, qui dissout en grande quantité le sel de platine de la base organique; en faisant cristalliser le composé plusieurs fois, on a un corps ayant la composition représentée par la formule

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}(AzH^{3})\,HCl\,PtCl^{2}.$$

2. Il m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée...........	0,4345 gr
	Acide carbonique.........	0,2952
	Eau.....................	0,1620
II.	Matière employée.........	0,2910
	Platine..................	0,0742
III.	Matière employée.........	0,256
	Chlorure d'argent........	0,286

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé.
C........	18,53	»	»	18,60
H........	4,14	»	»	4,13
Pt........	»	25,49	»	25,45
Cl........	»	»	27,63	27,52

3. Le chloroplatinate de dulcitammine est cristallisé en longues aiguilles prismatiques. Ce composé est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, il est insoluble dans l'alcool éthéré; chauffé, il se décompose en se boursouflant beaucoup et en laissant un résidu volumineux de charbon et de platine; les vapeurs qui se dégagent alors ont une odeur qui rappelle à la fois celle des sucres et de la corne brûlés.

CHAPITRE VI.

DE LA FORMATION DES ÉTHERS DE LA DULCITE ET DE LA DULCITANE; DE LEUR CLASSIFICATION.

Après avoir exposé les détails d'expériences relatives à chacune des combinaisons de la dulcite avec les acides, je crois devoir résumer ici les conditions dans lesquelles ces combinaisons se forment, et exposer à quelles séries de composés je crois devoir les rapporter, ainsi que les composés de même nature obtenus précédemment avec la dulcite.

§ I. — *Formation des combinaisons de la dulcite avec les acides; de leur décomposition.*

1. Tous ces composés s'obtiennent par l'union directe des acides et de la dulcite. Cette union s'effectue par l'influence d'un contact prolongé en vases scellés et en faisant intervenir le plus souvent l'action d'une température plus ou moins élevée.

2. Les composés qui prennent naissance à la température ordinaire sont formés par l'union directe de l'acide et de l'alcool hexatomique, sans qu'il y ait d'eau éliminée. Les corps ainsi formés sont très-altérables et possèdent encore les propriétés des acides.

3. Quand on fait intervenir l'influence de la chaleur, on obtient des éthers neutres véritables de la dulcite; il y a toujours élimination d'équivalents d'eau en nombre égal ou supérieur d'une unité au nombre d'équivalents d'acide combiné, selon qu'il se forme des éthers de la dulcite ou de la dulcitane

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 2C^4H^4O^4 - 2H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^4H^4O^4)^2$$

et

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^6 + 2C^4H^4O^4 - 3H^2O^2 = C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2.$$

Ces composés appartiennent à deux classes distinctes.

L'action éthérifiante des acides ne paraît pas s'exercer à la température ordinaire. Ce sont principalement les éthers appartenant aux premières séries qui se produisent quand la température atteint 100 degrés et surtout quand on fait réagir un excès de matière sucrée sur l'acide. Au contraire, à 200 degrés et en présence d'un excès d'acide et surtout quand, au lieu d'employer l'acide même, on fait agir son anhydride, ce sont toujours les éthers des dernières séries qui prennent naissance.

L'intervention d'une température élevée est favorable à la production des éthers de la dulcitane.

On obtient également les éthers neutres formés avec les acides organiques oxygénés en se servant des chlorures acides. La réaction s'établit dès la température ordinaire. On obtient ainsi des composés renfermant encore les éléments de l'acide chlorhydrique, mais qu'il est facile de transformer en éthers ne contenant que l'acide organique.

4. Tous ces composés se dédoublent dans les circonstances les plus variées en reproduisant l'acide et le composé neutre combiné à cet acide, alcool hexatomique ou anhydride de cet alcool.

Il y a en même temps fixation des éléments de l'eau.

Deux cas se présentent : celui des combinaisons formées avec les acides organiques oxygénés, et celui des combinaisons formées avec les hydracides.

Dans le premier cas, les alcalis fixes hydratés en solution dédoublent les substances en sel de l'acide organique et en dulcite, ou en dulcitane, selon que les éthers dérivent de l'une ou l'autre de ces matières

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(C^4H^4O^4)^2 + 2KHO^2 = 2C^4H^3KO^4 + C^{12}H^2(H^2O^2)^6,$$
$$C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2 + 2KHO^2 = 2C^4H^3KO^4 + C^{12}H^2(H^2O^2)^5.$$

Les éthers chlorhydriques ou bromhydriques de la dulcite par l'action ménagée des alcalis hydratés fixes fournissent d'abord les éthers correspondants de la dulcitane en perdant 1 équivalent d'acide,

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)^2 - HCl = C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl).$$

On rentre ensuite dans le cas étudié précédemment. L'éther de la dulcitane se transforme finalement en acide et en dulcitane en fixant les éléments de l'eau à la place de l'acide.

L'eau à 100 degrés produit les mêmes effets que les alcalis hydratés, seulement l'action de cet agent est d'autant plus lente à se produire que la substance organique est

plus insoluble dans l'eau; cette réaction ne paraît pas être limitée, ou au moins la limite est très-voisine de la transformation totale.

5. Soumises à l'action de la chaleur, les combinaisons neutres que j'ai obtenues se décomposent en fournissant des produits très-complexes; mais, quand on a soin de ne pas dépasser la température de 250 degrés, on parvient à volatiliser un certain nombre de ces composés sans les décomposer, surtout quand on favorise l'entraînement des vapeurs par un courant d'un gaz inerte.

§ II. — *Constitution et classification des combinaisons de la dulcite et des acides.*

1. Des composés que j'ai obtenus avec la dulcite, les uns sont instables et régénèrent immédiatement l'acide et la dulcite dès qu'on les met en contact avec l'atmosphère. Ils sont formés par l'union d'une molécule de matière sucrée et d'une molécule d'acide, sans élimination d'eau.

Ces corps forment une série à part de composés organiques. On a signalé quelques exemples isolés de combinaisons du même ordre (*voir* p. 168).

On peut envisager ces produits comme des combinaisons moléculaires, ou bien comme des acides véritables dont les sels seraient comparables à un très-grand nombre de substances déjà connues, et notamment aux combinaisons des glucoses et des saccharoses avec les chlorures, bromures et iodures alcalins, à la combinaison cristallisée d'alcool méthylique et de chlorure de calcium, etc.

2. Les autres combinaisons dont j'ai préparé un certain nombre sont neutres et très-stables; elles sont en tout comparables aux corps gras naturels neutres et aux combinaisons neutres obtenues artificiellement avec la glycérine et les acides. Cette analogie remarquable, qui a été établie par M. Berthelot, est confirmée par toutes mes expériences,

ainsi que par les faits qui ont été également observés par d'autres observateurs.

3. Les éthers neutres fournis par la dulcite doivent être rangés, d'après moi, dans deux classes distinctes :

La première renferme les éthers proprement dits de la dulcite, dont on peut représenter la formule par une expression de la forme

$$D + mA + nA' + \ldots - pH,$$

D représentant une molécule de dulcite; A, A' représentant des molécules d'acides monobasiques quelconques; H une molécule d'eau H^2O^2, la somme des nombres $(m + n + \ldots)$ étant égale à p, et la valeur de p étant elle-même comprise entre 1 et 6.

On comprend ainsi six séries d'éthers de la dulcite. Les composés obtenus jusqu'à ce jour appartiennent à la seconde, à la quatrième, à la cinquième et à la sixième série.

La seconde classe d'éthers formés avec la dulcite comprend les éthers de la dulcitane. Leur formule générale est

$$D + mA + nA' + \ldots - (p + 1)H,$$

les lettres m, n, ..., p ayant les mêmes significations que précédemment.

Les composés que j'ai décrits et ceux précédemment connus appartiennent à la première, à la deuxième et à la quatrième série. Cela tend à faire regarder la dulcitane comme un alcool tétratomique. Cependant les éthers de la dulcitane forment avec l'acide nitrique fumant des combinaisons incristallisables dont la composition se rapproche de celle des éthers de la cinquième série.

4. La raison dominante qui me fait séparer les éthers fournis par la dulcite et par un même acide en deux classes est que les premiers de ces composés se dédoublent sous l'influence des alcalis en sels de l'acide et en dulcite,

tandis que les seconds fournissent par la saponification de la dulcitane. J'ai précédemment exposé comment tous les éthers chlorhydriques et bromhydriques ne fournissent dans ces conditions que de la dulcitane.

5. Je crois utile de donner la liste des composés neutres de la dulcite et de la dulcitane actuellements décrits, en les classant comme je l'ai indiqué. Pour simplifier, je désignerai par la lettre A une molécule d'un acide quelconque; les composés formés renfermant quelquefois plusieurs acides différents combinés simultanément, ces différents acides seront tous désignés indifféremment par la même lettre A.

PREMIÈRE CLASSE (*Éthers de la dulcite*).

Première série : D + A — H.

Deuxième série : D = 2A — 2H.

Dulcite diacétique $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})^{2}$;
» dichlorhydrique $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2}$;
» dibromhydrique $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2}$;
» chlorhydrobromhydrique $C^{2}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)(HBr)$.

Troisième série : D + 3A — 3H.

Quatrième série : D + 4A — 4H.

Dulcite tétranitrique $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{2}(AzHO^{6})^{4}$ (Béchamp).

Cinquième série : D + 5A — 5H.

Dulcite pentacétique $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{5}$.

Sixième série : D + 6A — 6H.

Dulcite hexacétique $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{6}$;
» hexabenzoïque $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$;
» hexanitrique $C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{6}$ (Béchamp);
» dichlorhydronitrique $C^{12}H^{2}(HCl)^{2}(AzHO^{6})^{4}$;
» dibromhydronitrique $C^{12}H^{2}(HBr)^{2}(AzHO^{6})^{4}$;
» chlorhydrobromhydronitrique $C^{12}H^{2}(HCl)(HBr)(AzHO^{6})^{4}$;

DEUXIÈME CLASSE (*Éthers de la dulcitane*).

Première série : D + A — 2 H.

Dulcitane monochlorhydrique $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl)$;
» monobromhydrique $C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HBr)$.

Deuxième série : D + 2A — 3 H.

Dulcitane diacétique $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2$;
» dibutyrique $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^8H^8O^4)^2$ (Berthelot);
» dibenzoïque $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^{14}H^6O^4)^2$ (Berthelot);
» distéarique $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^{36}H^{34}O^4)^2$ (Berthelot).

Troisième série : D + 3A — 4 H.

Quatrième série : D + 4 H — 5 H.

Dulcitane tétrabromhydrique $C^{12}H^2(H^2O^2)(HBr)^4$;
» tétracétique $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)^4$;
» tétrabenzoïque $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)^4$;
» tétrastéarique $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{36}H^{34}O^4)^4$ (Berthelot).

Je n'ai pas inscrit dans cette nomenclature un grand nombre de combinaisons de même nature dont j'ai observé la formation et que j'ai seulement signalées dans le courant de ce Mémoire.

Cette classification s'applique également aux composés neutres formés avec la mannite et les acides; on doit les séparer en deux groupes de combinaisons isomères des précédentes.

6. On repasse difficilement d'un éther à acide oxygéné appartenant à une classe à un autre éther à oxacide de la seconde classe.

La transformation est, au contraire, facile avec les éthers formés avec les éthers à hydracides; ces relations de propriétés sont comparables à celles qui existent entre la dichlorhydrine de la glycérine et l'épichlorhydrine; seulement, dans ce dernier cas, la transformation exige, pour être effectuée, l'emploi d'agents plus énergiques.

7. L'action de l'ammoniaque sur les éthers chlorhydri-

ques de la dulcite établit un nouveau et étroit lien de parenté entre cette substance et la glycérine. En effet, il se forme dans ce cas une base oxygénée, la dulcitammine, dont le mode de formation est identique avec la production de la glycérammine au moyen de l'épichlorhydrine ou de la dichlorhydrine.

$$C^{12}H^2(H^2O^2)^4(HCl) + AzH^3 + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^2(H^2O^2)^5(AzH^3)HCl}_{\text{Chlorhydrate de dulcitammine.}}$$

et avec l'épichlorhydrine

$$C^6H^2(H^2O^2)(HCl) + AzH^3 + H^2O^2 = \underbrace{C^6H^2(H^2O^2)^2(AzH^3)HCl.}_{\text{Chlorhydrate de glycérammine.}}$$

Les propriétés de la dulcitammine sont très-voisines de celles de la glycérammine.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1. Les principaux résultats du travail précédent peuvent être résumés de la manière suivante qui permet de voir dans quel ordre d'idées mes recherches ont été exécutées.

2. Tout d'abord j'ai établi certaines relations qui existent entre les glucoses, les saccharoses et les alcools hexatomiques. Partant de ce point de vue, j'ai réalisé la synthèse de la dulcite, isomère de la mannite, par l'hydrogénation directe du sucre de lait et de la galactose. La glucose ordinaire et la lévulose donnent de la mannite dans les mêmes conditions, ainsi que je l'ai vérifié.

3. Ces transformations, comparables à la transformation de l'aldéhyde en alcool, jointes à l'examen des composés fournis par l'oxydation des matières sucrées, suffisent pour établir que les principales glucoses connues jusqu'à ce jour sont les aldéhydes primaires d'alcools hexatomiques, dulcite et mannite, ces composés pouvant encore remplir le rôle d'alcools polyatomiques.

4. L'étude des produits d'hydrogénation de la lactose modifiée par les acides fixe la fonction chimique de cette substance. J'ai pu isoler des produits de cette action les deux alcools hexatomiques, dulcite et mannite. La lactose est donc une saccharose au même titre que le sucre de canne, ce composé fournissant par son dédoublement deux glucoses isomériques différant l'une de l'autre et par leurs propriétés physiques et par leurs principales réactions, ainsi que je l'ai vérifié.

5. Mes expériences confirment, en les appuyant sur de nouveaux faits, la classification déjà indiquée des glucoses et la séparation de ces produits en deux séries parallèles.

La première série comprend les glucoses qui fournissent de la mannite en fixant de l'hydrogène et de l'acide saccharique par une oxydation ménagée; la seconde série renferme les glucoses reproduisant la dulcite et donnant de l'acide mucique par oxydation. Ce sont :

Glucoses se rattachant à la mannite.	*Glucoses se rattachant à la dulcite.*
Glucose ordinaire.	Galactose (α).
Lévulose.	Mucoglucose?
Maltose.	
Galactose (β).	
Mannitose.	

A la seconde série il faudra probablement joindre la glucose fermentescible obtenue du dédoublement de la mélitose.

La classification des matières sucrées telles que la sorbine et l'eucalyne ne pourra être faite définitivement que par l'étude attentive des propriétés de ces composés.

Dans le courant de cette exposition, j'ai montré que le sucre de lait, regardé jusqu'à ce jour comme fourni exclusivement par le règne animal, se rencontre également parmi les produits de certaines plantes.

6. Le dédoublement des glucoses dans la réaction qui donne lieu à la formation des alcools hexatomiques, dédoublement qui fournit de l'alcool isopropylique, c'est-à-dire un composé renfermant moitié moins de carbone dans sa molécule que les glucoses, fait faire un nouveau pas vers la connaissance de la constitution des matières sucrées, en montrant que ces substances sont formées par l'union de deux molécules propyliques réunies.

Les transformations inverses de l'acétone ou hydrate de propylène en composés divers renfermant douze équivalents de carbone dans leur molécule, comme les sucres, et particulièrement en un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{14}$ identique avec le composé que l'on peut obtenir avec la mannite et la dulcite, confirment cette manière de voir. Cette interprétation devra être vérifiée par des expériences de synthèse directe.

7. Dans la seconde Partie de mon Mémoire, j'ai principalement étudié les combinaisons que la dulcite forme avec les acides; je décris un grand nombre de corps obtenus de cette façon. Parmi ces composés, les uns sont formés par l'union d'une molécule de dulcite avec une molécule d'acide sans qu'il y ait élimination d'eau.

Ces combinaisons appartiennent à une classe nouvelle de combinaisons organiques : on n'a jusqu'à ce jour signalé qu'un petit nombre de matières appartenant à cette classe de composés.

Les autres combinaisons dont j'ai réalisé la formation sont formées par l'union de la dulcite avec les acides; cette union étant accompagnée de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, ce sont là de véritables éthers de la dulcite.

8. Il résulte de mes expériences que les corps préparés de cette façon appartiennent à deux classes principales et complétement distinctes, la première comprenant les éthers de la dulcite proprement dits et renfermant les

composés neutres formés par l'union d'une molécule de dulcite avec une ou plusieurs molécules d'un ou plusieurs acides monobasiques quelconques avec élimination d'un nombre égal de molécules d'eau H^2O^2. La seconde classe, formée par les éthers de la dulcitane, comprend les composés neutres obtenus par l'action d'une molécule de dulcite sur une ou plusieurs molécules d'un acide monobasique avec élimination simultanée d'un nombre de molécules d'eau H^2O^2 supérieur d'une unité au nombre de molécules d'acide entrant en réaction. J'ai établi ainsi que la dulcite joue le rôle d'un alcool hexatomique et, de plus, que son premier anhydride, la dulcitane, remplit également le rôle d'un alcool polyatomique d'un ordre moindre.

Ces conclusions s'appliquent également aux éthers que l'on a obtenus avec la mannite et qui correspondent également à deux classes distinctes isomériques des deux précédentes.

9. La comparaison des propriétés des éthers chlorhydrique et bromhydrique de la dulcite et de la dulcitane, et des éthers correspondants de la glycérine, établit également une relation étroite entre ces composés d'une part et la glycérine d'autre part. Ces diverses substances possèdent, en effet, ainsi que je l'ai établi, des propriétés générales très-comparables.

10. Les éthers de la dulcite et de la dulcitane offrent cette particularité que, dérivant d'une matière qui n'a pas d'action sur la lumière polarisée, ils dévient vers la droite le plan de polarisation de la lumière.

11. Enfin j'ai réalisé la formation d'une base oxygénée artificielle, la dulcitammine, renfermant une grande proportion d'oxygène au nombre de ses éléments, et qui me paraît avoir une certaine importance, en ce sens que l'on peut la regarder comme un des types les plus simples d'un grand nombre de matières azotées oxygénées naturelles.

SUR L'EXPRESSION DE LA FORCE ÉLASTIQUE D'UNE VAPEUR SATURÉE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE;

PAR M. L. SAINT-LOUP,

Professeur de Mathématiques à la Faculté des Sciences de Poitiers.

Le but de cette Note est de faire connaître deux formules d'un emploi commode pour la détermination de la force élastique d'une vapeur saturée en fonction de la température. Ces deux formules sont l'une et l'autre la traduction de propriétés simples que les Tables de M. Regnault permettent de vérifier. On peut les écrire

$$p = C\left(1 - \frac{B}{T}\right)^n,$$

$$\theta \log \varpi = -m.$$

Dans la première, B, C, n sont des constantes particulières à chaque vapeur, et $T = 273 + t$.

Dans la seconde, m est une constante, θ la température comptée à partir d'une certaine origine, ϖ la pression rapportée à une certaine pression. Cette formule renferme donc aussi trois constantes.

Pour les distinguer, j'appellerai la première formule *logarithmique* et la seconde formule *hyperbolique*. Elles ont été obtenues de la manière suivante :

I.

Si l'on trace la courbe des valeurs de $\frac{Apu}{r}$ (1) en prenant les températures pour abscisses (*voir* les Tables de Zeuner, *Théorie mécanique de la Chaleur*), on reconnaît que cette courbe diffère très-peu d'une ligne droite. Cette observa-

---

(1) Apu est la quantité de chaleur transformée en travail sous pression constante, r est la chaleur de vaporisation de l'unité de poids de vapeur.

tion s'applique plus particulièrement aux vapeurs d'eau, de sulfure de carbone, de chlorure de carbone, de chloroforme, d'acétone, etc., plutôt qu'à la vapeur d'éther et d'alcool, liquides qui offrent peut-être moins de garanties de pureté que les premiers.

Il résulte de cette observation que l'on peut poser

$$\frac{Apu}{r} = k(\beta + t),$$

et comme la théorie mécanique de la chaleur donne l'expression de $\frac{Apu}{r}$, savoir

$$\frac{Apu}{r} = \frac{p\,dt}{T\,dp},$$

nous avons donc entre p et t la relation

$$\frac{p\,dt}{(a+t)\,dp} = k(\beta + t).$$

Une intégration facile donne

$$\log\frac{p}{h} = \frac{1}{k(a-\beta)}\log\frac{\beta+t}{a+t},$$

ce que l'on peut mettre sous la forme

$$\text{(I)} \qquad \log p = \log C + n\log\left(1 - \frac{B}{T}\right)$$

ou

$$p = C\left(1 - \frac{B}{T}\right)^n.$$

C étant une constante substituée à h, $n = \frac{1}{k(a-\beta)}$, $a - \beta = B$.

Arrêtons-nous d'abord à cette formule, qu'il est essentiel de vérifier.

Trois observations t_0, p_0, t_1, p_1, t_2, p_2 permettront de

calculer les constantes à l'aide des trois relations

$$p_0 = C\left(1 - \frac{B}{T_0}\right)^n,$$

$$p_1 = C\left(1 - \frac{B}{T_1}\right)^n,$$

$$p_2 = C\left(1 - \frac{B}{T_2}\right)^n.$$

On en tirera deux relations telles que

$$\frac{p_1}{p_0} = \left(\frac{1 - \frac{B}{T_1}}{1 - \frac{B}{T_0}}\right)^n$$

indépendantes de C, entre lesquelles on pourrait éliminer n; mais on rendra le calcul plus simple en choisissant trois observations en progression géométrique. Dans cette hypothèse $\frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2}{p_1}$, il en résulte

$$\frac{1 - \frac{B}{T_1}}{1 - \frac{B}{T_0}} = \frac{1 - \frac{B}{T_2}}{1 - \frac{B}{T_1}},$$

d'où

$$B = T_1 \frac{T_0 + T_2 - 2\frac{T_0 T_2}{T_1}}{T_1 - \frac{T_0 T_2}{T_1}}.$$

Le second membre doit donc être constant; c'est ce dont il faut s'assurer sur des exemples.

Vapeur de sulfure de carbone. — Prenons, dans les Mémoires de M. Regnault, la Table des tensions de la vapeur de sulfure de carbone, et déterminons par interpolation une série de valeur de T correspondant à des pressions en

progression géométrique. Posons, pour abréger,

$$\frac{T_0 T_2}{T_1} = \tau, \quad \text{d'où} \quad B = T_1 \frac{T_0 + T_2 - 2\tau}{T_1 - \tau};$$

le Tableau suivant donne les éléments du calcul de B et les diverses valeurs obtenues pour ce coefficient :

T	τ	$2\tau - T_0 - T_2$		$\tau - T_1$		B
		calculé.	corrigé.	calculé.	corrigé.	
272,50	"	"	"	"	"	"
288,56	289,81	0,22	0,21	1,25	1,24	48,9
306,90	308,40	0,24	0,23	1,50	1,45	48,7
328,00	329,79	0,22	0,28	1,80	1,90	48,8
352,46	354,80	0,34	0,35	2,34	2,50	49,3
381,26	385,38	0,58	0,53	4,12	4,10	49,2
416,88	"	"	"	"	"	"

La troisième et la quatrième colonne renferment deux séries de nombres. La série des nombres corrigés se déduit par interpolation graphique de la série des nombres calculés. C'est à l'aide des nombres corrigés que les valeurs de B ont été calculées. Si l'on observe que les nombres de ces colonnes sont petits relativement aux valeurs de T qui les ont fournis, et que les corrections subies par les nombres calculés sont aussi très-petites, on peut regarder B comme une constante dont la valeur moyenne est $\frac{244,9}{5}$ ou 49, ce qui vérifie la formule proposée.

Regardons pour un instant cette vérification comme suffisante ; B étant connu, calculons n, nous avons

$$n = \frac{\log p_1 - \log p_0}{\log\left(1 - \frac{B}{T_1}\right) - \log\left(1 - \frac{B}{T_0}\right)};$$

enfin C s'obtient par la relation

$$\log C = \log p_0 - n \log \left(1 - \frac{B}{T_0}\right).$$

Achevons le calcul pour le sulfure de carbone; prenons deux couples de valeurs de p et t; soit

$$t_0 = 0, \qquad t_1 = 120,$$
$$p_0 = 127,91, \qquad p_1 = 5148,79,$$

il vient

$$n = 57,1503,$$
$$\log n = 1,7570189.$$

Le calcul de $\log C$, en prenant successivement les couples $t_0 p_0$ et $t_1 p_1$ donne

$$\log C = 7,01695,$$
$$\log C = 7,01693;$$

nous prendrons

$$\log C = 7,01694.$$

La tension de la vapeur de sulfure de carbone se calculera donc par la formule

$$\log p = 7,01694 + 57,1503 \log \frac{224 + t}{273 + t}.$$

M. Regnault a dressé la Table des tensions de cette vapeur à l'aide de la formule qu'il a employée pour toutes les vapeurs, savoir

$$\log F = a + b\alpha_x + c\beta_x,$$

dans laquelle on a, pour le sulfure de carbone,

$$a = 5,4011662, \quad b = 3,4405663, \quad c = 0,2857386,$$
$$\alpha = 0,994862, \quad \beta = 0,979940, \quad x = t + 20°.$$

Le Tableau suivant est suffisant pour se rendre compte de l'exactitude avec laquelle la formule que je propose traduit les expériences de M. Regnault, ou s'accorde avec les Tables qu'il en a déduites.

Forces élastiques de la vapeur de sulfure de carbone.

TEMPÉRATURE t	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par les tables de Regnault.	par la formule logarithmique	DIFFÉRENCES.
— 20	47,30	47,20	— 0,1
0	127,91	127,91	0,0
20	298,03	298,37	+ 0,3
40	617,53	618,33	+ 0,8
60	1164,51	1165,1	+ 0,6
80	2032,53	2031,0	— 1,5
100	3325,15	3322,1	— 3,0
120	5148,79	5148,8	0,0
140	7603,96	7626,4	22,0

Vapeur d'eau. — Effectuons pour la vapeur d'eau la série des calculs que nous venons de faire pour le sulfure de carbone, et commençons par calculer B en prenant une suite de valeurs de la pression en progression géométrique, depuis 0,1 atmosphère jusqu'à 6,4 atmosphères. Les éléments de cette détermination sont contenus dans le Tableau suivant :

T	τ	$2\tau - T_0 - T_2$ calculé.	corrigé.	$\tau - T_1$ calculé.	corrigé.	B
319,21	"	"	"	"	"	"
333,45	334,43	0,40	0,24	0,98	0,91	87,9
349,25	350,17	0,01	0,26	0,92	1,04	87,3
366,88	368,11	0,28	0,29	1,23	1,22	87,2
386,69	388,16	0,32	0,33	1,47	1,46	87,4
409,12	410,92	0,39	0,39	1,80	1,80	88,6
434,76	"	"	"	"	"	"

Prenons B = 88. Pour calculer n, prenons deux couples

de valeurs de p et t; soit

$$t_0 = 100, \quad t_1 = 180,$$
$$p_0 = 760, \quad p_1 = 7546,39,$$

il vient

$$n = 43,234,$$
$$\log n = 1,6358261;$$

il en résulte

$$\log C = 7,93331.$$

La tension de la vapeur d'eau se calculera donc par la formule

$$\log p = 7,93331 + 43,234 \log \frac{185 + t}{273 + t}.$$

La formule employée par M. Regnault est

$$\log F = a - b\alpha^x - c\beta^x,$$

dans laquelle

$$a = 6,2640348, \log b = 0,1397743$$
$$\log c = 0,6924351$$
$$\log \alpha = \bar{1},994049, \quad \log \beta = \bar{1},998344$$
$$x = t + 20.$$

Le Tableau suivant permet de comparer les résultats que donne l'application des deux formules.

Force élastique de la vapeur d'eau.

TEMPÉRATURE t	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par les tables de Regnault.	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par la formule logarithmique	DIFFÉRENCES.
0	4,60	4,72	+ 0,12
40	54,91	54,35	— 0,5
60	148,79	148,29	— 0,5
80	354,62	354,35	— 0,3
100	760,00	760,17	+ 0,2
120	1491,28	1491,2	+ 0,0
140	2717,63	2716,8	+ 0,8
160	4651,62	4650,1	— 1,5
180	7546,39	7553,7	+ 7,2
200	11688,96	11700,0	+11,0

Nous voyons, par ces deux applications, que la formule

$$p = C'\left(1 - \frac{B}{T}\right)^n$$

peut être employée au calcul de la force élastique d'une vapeur saturée. Elle est d'ailleurs basée sur la loi très-simple définie par la relation

$$\frac{Apu}{r} = k(\beta + t).$$

II

Si maintenant nous nous reportons aux calculs qui donnent le numérateur de B, nous observons que ce numérateur est très-petit ; nous sommes ainsi conduits à nous demander si ce numérateur ne serait pas nul et si les températures T_0, T_1, T_2, qui correspondent à trois pressions p_0, p_1, p_2 en progression géométrique, ne satisferaient pas à la relation

$$\frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_2} = 2.$$

Calculons le premier membre à l'aide des nombres déjà donnés pour le sulfure de carbone, nous trouvons pour résultats

$$1,999, \quad 1,999, \quad 1,998, \quad 2,003, \quad 1,997.$$

Si nous regardons cette vérification comme suffisante, il convient d'en conclure la relation entre p et t.

Pour cela, posons

$$\frac{1}{T} = \varphi(p);$$

p, kp, k^2p étant trois valeurs de p en progression géométrique, on a par hypothèse, d'après la relation précédente qui lie $\frac{1}{T_0}$, $\frac{1}{T_1}$, $\frac{1}{T_2}$,

$$\varphi(kp) - \varphi(p) = \varphi(k^2p) - \varphi(kp);$$

on en conclut

$$\varphi(kp) - \varphi(p) = \text{const.};$$

de même

$$\varphi(k^2p) - \varphi(kp) = \text{const.},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$\varphi(k^n p) - \varphi(k^{n-1}p) = \text{const.};$$

d'où, par addition,

$$\varphi(k^n p) = \varphi(p) + nC,$$

relation satisfaite en posant

$$\varphi(p) = \pm \frac{1}{m} \log \frac{p}{P};$$

m et P désignant deux constantes, on a donc

$$\frac{1}{T} = \pm \frac{1}{m} \log \frac{p}{P}.$$

On prendra le signe —, parce que p croît avec t, d'où

(1) $$\log p = \log P - \frac{m}{T}.$$

On peut remarquer que cette relation est de même forme que celle qu'a donnée M. Roche et qu'indique M. Regnault. On peut, en effet, l'écrire, en supposant que b soit la base du système de logarithmes employé :

$$p = \mathrm{P}b^{-\frac{m}{a+t}},$$

expression de même forme que $p = \mathrm{M}\alpha^{\frac{t}{1+nt}}$ donnée par M. Roche, mais renfermant une constante de moins.

Il est aisé d'éliminer les constantes de la formule. Soient, en effet, $p_0 \mathrm{T}_0$, $p_1 \mathrm{T}_1$ deux couples de valeurs de p et T, on a

$$\log p_0 = \log \mathrm{P} - \frac{m}{\mathrm{T}_0},$$

d'où

$$\log \frac{p}{p_0} = m\left(\frac{1}{\mathrm{T}_0} - \frac{1}{\mathrm{T}}\right), \tag{2}$$

$$\frac{\log \dfrac{p}{p_0}}{\log \dfrac{p_1}{p_0}} = \frac{\dfrac{1}{\mathrm{T}_0} - \dfrac{1}{\mathrm{T}}}{\dfrac{1}{\mathrm{T}_0} - \dfrac{1}{\mathrm{T}_1}}. \tag{3}$$

On voit que la constante m se détermine à l'aide de deux observations

$$m = \frac{\log p_1 - \log \mathrm{P}_0}{\dfrac{1}{\mathrm{T}_0} - \dfrac{1}{\mathrm{T}_1}},$$

ou enfin que l'équation de la courbe des tensions est immédiatement donnée à l'aide de deux observations sous la forme

$$\log p = \log p_0 + \frac{\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_1 - \mathrm{T}_0} \log \frac{p_1}{p_0}\left(1 - \frac{\mathrm{T}_0}{\mathrm{T}}\right).$$

En prenant divers couples de points pour la détermination des constantes, j'ai obtenu ainsi les formules suivantes pour la vapeur de sulfure de carbone :

$$\text{(A)} \qquad \log p = 7,38341 - \frac{1441,292}{273+t},$$

$$\text{(B)} \qquad \log p = 7,35854 - \frac{1431,105}{273+t},$$

$$\text{(C)} \qquad \log p = 7,36565 - \frac{1436,44}{273+t}.$$

J'ai appliqué ces diverses formules hyperboliques au calcul des forces élastiques de la vapeur de sulfure de carbone de 20 en 20 degrés. Le Tableau suivant contient les valeurs des forces élastiques calculées par M. Regnault d'après la formule $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ et les différences entre mes résultats et ceux de M. Regnault.

t	FORCES ÉLASTIQUES (REGNAULT).	DIFFÉRENCES RÉSULTANT DE L'APPLICATION DES FORMULES				
		A	B	C	D	E
— 20	47,30	+ 1,27	+ 3,05	1,4	— 0,15	— 0,1
0	127,91	— 0,92	"	0	— 0,18	0
20	298,03	— 6,87	0	— 7,5	+ 0,02	+ 0,35
40	617,53	— 17,11	"	— 20,0	+ 0,32	+ 0,73
60	1164,51	— 28,5	— 14,0	— 37,2	+ 0,40	+ 0,2
80	2032,53	— 36,0	"	— 53,7	+ 0,2	— 2,4
100	3325,15	— 20,0	0	— 55,5	+ 0,2	— 6,7
120	5148,79	+ 49,0	"	— 13,4	+ 5,8	— 8,2
140	7603,96	+220,0	+220	+115,3	+38,0	+ 6,0

Si l'on observe que la coïncidence des valeurs de deux fonctions non équivalentes, pour une série arbitraire de valeurs de la variable est mathématiquement impossible, on ne sera point étonné des différences accusées par le tableau précédent. Toutefois, si la nouvelle formule représentait précisément la loi du phénomène, il devrait arriver que les formules A et C, qui sont calculées en partant des données expérimentales de M. Regnault, et la formule B, obtenue en partant des données choisies par lui comme

les meilleures, donnassent des résultats concordant avec les résultats d'expérience; cette condition peut ne pas paraître suffisamment remplie pour les températures élevées.

Il convient donc d'essayer si une modification de coefficients ne permettra pas d'arriver à une coïncidence plus parfaite. Nous avons vu que la relation

$$\frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_2} = 2$$

était sensiblement satisfaite; à la fonction $T = a + t$ substituons $\theta = \alpha + t$ et essayons de déterminer α par la condition que

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} + \frac{\theta_1}{\theta_2} = 2.$$

Cette équation donne

$$\alpha = t_1 \frac{\dfrac{t_0 t_2}{t_1} - \dfrac{t_0 + t_2}{2}}{t_1 - \dfrac{t_0 + t_2}{2}}.$$

Cinq déterminations de α donnent

246, 247, 252, 245, 235.

Prenons $\alpha = 247$, moyenne des quatre valeurs les plus concordantes, et appliquons la formule

$$(4) \qquad \log p = \log p_0 + \frac{\theta_1}{\theta_1 - \theta_0} \log \frac{p_1}{p_0} \left(1 - \frac{\theta_0}{\theta}\right).$$

Calculons cette formule en prenant les données de M. Regnault qui ont servi au calcul de la formule B, savoir :

$\theta_0 = 247° + 20° = 267°$, $p_0 = 298$, $\log p_0 = 2,4742163$,
$\theta_1 = 247° + 100° = 347°$, $p_1 = 3325$, $\log p_1 - \log p_0 = 1,0475753$,

il vient

$$(\text{D}) \qquad \log p = 7,01818 - \frac{1213,23}{247 + t}.$$

Le calcul de p de 20 en 20 degrés donne des résultats qui présentent, avec les résultats de M. Regnault, les différences indiquées dans la colonne D du tableau précédent.

La substitution de θ à T revient à l'introduction du paramètre variable α à la place de la constante a dans l'équation primitive, qui devient ainsi

$$\text{(II)} \qquad \log p = \log P - \frac{m}{\alpha + t}.$$

α peut se déterminer par l'équation (3), où l'on remplace T par θ, ce qui donne, en prenant trois couples de valeurs de p et de t,

$$\frac{\dfrac{1}{\alpha + t_0} - \dfrac{1}{\alpha + t_1}}{\dfrac{1}{\alpha + t_1} - \dfrac{1}{\alpha + t_2}} = \frac{\log \dfrac{p_1}{p_0}}{\log \dfrac{p_2}{p_1}}.$$

Nommons k la valeur du second membre, on a alors

$$(5) \quad \alpha = \frac{kt_0(t_2 - t_1) - t_2(t_1 - t_0)}{t_1 - t_0 - k(t_2 - t_1)}; \quad \text{si } k = 1, \quad \alpha = \frac{(t_2 - t_0)(t_2 - t_1)}{t_0 + t_2 - 2t_1} - t_2.$$

α étant connu, l'équation (4) se met aisément en nombres. L'application de cette marche au sulfure de carbone donne, en prenant

$$\begin{aligned} t_0 &= -10, & p_0 &= 79,44, \\ t_1 &= 60, & p_1 &= 1164,51, \\ t_2 &= 135, & p_2 &= 6925,9, \end{aligned}$$
$$\alpha = 246$$

et

$$\text{(E)} \qquad \log p = 6,999428 - \frac{1203,56}{246 + t}.$$

Le calcul de p de 20 en 20 degrés donne des résultats qui présentent avec les résultats de M. Regnault les différences indiquées dans la colonne E du tableau précédent.

On voit que ces différences sont très-petites et que les

résultats des expériences sont aussi bien représentés que par la formule de Biot. La relation

$$\log p = \log P - \frac{m}{\alpha + t},$$

mise sous la forme

$$\theta \log \varpi = - m,$$

montre que, dans une vapeur saturée, la pression est liée à la température par cette relation simple.

Le produit de la température par le logarithme de la pression est une constante, pourvu, toutefois, que la température θ soit comptée à partir d'un zéro particulier pour chaque vapeur et que la pression ϖ soit évaluée en prenant pour unité la plus haute pression que la vapeur puisse exercer.

Formons un tableau des valeurs de α et m pour quelques-unes des vapeurs sur lesquelles M. Regnault a expérimenté. Nous avons vu qu'en supposant que les températures t_0, t_1, t_2 se rapportent à trois pressions p_0, p_1, p_2 en progression géométrique, on a

$$(6) \qquad \alpha = \frac{(t_2 - t_0)(t_2 - t_1)}{t_0 + t_2 - 2t_1} - t_2,$$

$$(7) \qquad \log P = \frac{1}{t_1 - t_0}[(\alpha + t_1)\log p_1 - (\alpha + t_0)\log p_0],$$

$$(8) \qquad m = (\log P - \log p_0)(\alpha + t_0),$$

c'est-à-dire que α se calcule avec trois points; α étant connu, P se calcule avec deux points; α et P étant connus, m se calcule avec un point.

Il est clair que, si ces trois constantes sont calculées avec les mêmes points, la formule obtenue donnera pour ces points les valeurs des données elles-mêmes; d'autre part, il ne paraît pas nécessaire de remplir cette condition, et il semble convenable de faire intervenir dans le calcul des données prises sur toute la série des expériences. Enfin on

peut calculer α en prenant diverses données échelonnées et en prendre la moyenne. En opérant de cette manière, on a formé le tableau suivant des valeurs de α pour une série de vapeurs :

VAPEURS.	α	log P	m
Benzine................	202	6,63217	1055,23
Chloroforme...........	216	6,881732	1108,57
Acétone................	223	7,06155	1167,72
Chlorure de carbone....	224	6,86204	1197,09
Eau....................	225	7,92516	1639,16
Éther bromhydrique....	228	6,87602	1061,98
Ammoniaque...........	245	7,51230	982,52
Sulfure de carbone... ..	246	6,99943	1203,56
Acide sulfhydrique......	304	7,65866	1139,51
Mercure........... ...	378	8,62857	4227,45

Quant aux valeurs de log P et de m, elles ont été calculées d'après les formules (7) et (8); elles sont consignées dans le tableau précédent.

Je terminerai cette Note par deux applications de la formule

$$\theta \log \varpi = - m,$$

en mettant en regard les résultats obtenus par M. Regnault à l'aide de la formule $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$.

D'après la formule (II) et les données du tableau précédent, on a, pour calculer la force classique de la vapeur d'eau,

$$\log p = 7,92516 - \frac{1639,16}{225 + t},$$

ce qui donne :

Forces élastiques de la vapeur d'eau.

TEMPÉRATURE t	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par les tables de Regnault.	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par la formule hyperbolique.	DIFFÉRENCES.
0	4,60	4,36	— 0,24
20	17,39	17,17	— 0,22
40	54,91	54,91	0
60	148,79	149,18	+ 0,39
80	354,61	355,52	+ 0,91
100	760,00	761,36	+ 1,36
120	1491,28	1492,70	+ 1,42
140	2717,63	2717,8	+ 0,17
160	4651,62	4651,6	0
180	7546,39	7548,3	+ 2
200	11688,96	11703,0	+14

La formule (E) donne, pour le sulfure de carbone, les résultats suivants :

Forces élastiques de la vapeur de sulfure de carbone.

TEMPÉRATURE t	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par les tables de Regnault.	FORCES ÉLASTIQUES DONNÉES par la formule hyperbolique.	DIFFÉRENCES.
— 20	47,30	47,20	— 0,10
0	127,91	127,91	0
20	298,03	298,38	+ 0,35
40	617,53	618,26	+ 0,73
60	1164,51	1164,7	+ 0,20
80	2032,53	2030,1	— 2,4
100	3325,15	3318,4	— 6,7
120	5148,79	5140,6	— 8,2
140	7603,96	7610,0	+ 6,0

CONCLUSIONS.

Les deux formules proposées, toutes deux calculables par logarithmes, semblent s'appliquer également bien au calcul numérique des tensions des vapeurs; l'une repose sur ce fait : *le rapport de la chaleur convertie en travail sous pression constante à la chaleur de vaporisation est proportionnel à la température;* l'autre dépend de cette propriété : *si les pressions varient en progression géométrique, les inverses des températures correspondantes sont en progression arithmétique.* Dans les deux cas, l'origine des températures dépend de la vapeur considérée.

En admettant que l'une ou l'autre de ces formules s'accorde parfaitement avec toutes les expériences, elle ne pourrait néanmoins être considérée, sans autre confirmation, comme l'expression théorique de la relation qui lie la pression avec la température dans les vapeurs saturées, mais elle pourrait être substituée à cette relation inconnue dans tous les calculs dont les données ne sont pas en dehors de ce que l'expérience peut réaliser.

En tout cas, eu égard à leur forme simple non moins qu'à leur origine, l'introduction de ces formules dans les calculs relatifs aux vapeurs semble préférable à l'emploi de la formule empirique à trois termes, et il ne serait pas sans intérêt d'en examiner les conséquences.

Comme résultat pratique, on voit que la formule

$$\log p = 7{,}92518 - \frac{1639{,}16}{225 + t}$$

s'applique aisément au calcul des forces élastiques de la vapeur d'eau.

DU MOUVEMENT ASCENSIONNEL SPONTANÉ DES LIQUIDES DANS LES TUBES CAPILLAIRES;

PAR M. C. DECHARME,
Professeur de Physique à l'École supérieure des Sciences et au Lycée d'Angers.

Lorsqu'on plonge dans un liquide bien fluide (l'eau pure, par exemple) l'extrémité d'un tube capillaire, ouvert à ses deux bouts, et préalablement mouillé par le liquide, celui-ci s'élance dans le tube avec une grande vitesse initiale; l'ascension se ralentit à mesure que le liquide approche de son niveau final, qu'il atteint avec une extrême lenteur dans les tubes très-étroits. C'est ce *mouvement ascensionnel spontané* que je me suis proposé d'étudier.

Ce mouvement est-il uniformément ou irrégulièrement retardé? quelle en est la nature? Comment la vitesse et l'espace, au bout d'un temps déterminé, varient-ils avec le diamètre et l'inclinaison du tube, avec l'espèce et la température du liquide, et avec d'autres propriétés physiques ou chimiques, telles que la densité, la chaleur spécifique, le point d'ébullition, l'équivalent, etc.? Quels sont les liquides qui s'élèvent le plus vite? Les plus rapides sont-ils ceux qui montent le plus haut, ou inversement? Quels rapports y a-t-il entre la vitesse dans ce mouvement spontané et la vitesse d'écoulement sous pression constante (expériences de M. Poiseuille)? Quelle relation peut exister entre la vitesse capillaire et la vitesse endosmotique d'un même liquide? Enfin quelles applications pourrait-on faire de ce mouvement?

Telles sont les questions qui se présentent tout d'abord à l'esprit. C'est pour y répondre que j'ai entrepris et exécuté, depuis plusieurs années, des expériences nombreuses (des milliers), expériences imparfaites au début de mes re-

cherches et devenues maintenant assez précises pour légitimer les conclusions de mon travail et pour être soumises au contrôle de la théorie, sans avoir toutefois, en certaines parties, le degré d'exactitude et de rigueur que je poursuis et que j'espère atteindre bientôt. C'est pourquoi je ne donne les résultats suivants que comme provisoires et approximatifs, afin de prendre date et de pouvoir continuer mes recherches, des Communications récentes à l'Académie des Sciences sur la capillarité me faisant craindre que mon sujet ne soit bientôt absorbé par d'autres observateurs.

Lorsque je présenterai mon Mémoire définitif, j'exposerai le mode d'expérimentation que j'ai suivi, je donnerai les tableaux numériques des expériences les plus importantes et les courbes qui les représentent; enfin j'établirai la formule générale du mouvement, en y joignant les valeurs des constantes particulières aux divers liquides types, et les vérifications qui établissent la concordance entre les données expérimentales et la théorie.

Aujourd'hui, je me bornerai à énoncer quelques résultats, que je puis formuler, dès à présent, en termes généraux.

Nature du mouvement.

Le mouvement ascensionnel spontané des liquides dans les tubes capillaires n'est pas uniformément retardé; car, si l'on représente par une courbe l'ensemble des résultats numériques qui lient l'espace au temps, pour un même liquide, dans des conditions identiques d'expérience, on voit immédiatement que, si cette courbe a, pour certains liquides, quelque analogie avec une parabole, dans la première partie de son développement, elle s'écarte de plus en plus de cette forme à mesure que le temps augmente, sa dernière partie semblant plutôt se rapprocher de l'hyperbole. La théorie montre d'ailleurs que cette courbe rentre

dans la catégorie des logarithmiques. La formule théorique qui jusqu'alors a le mieux coïncidé avec les données expérimentales renferme les deux premières puissances du temps et le logarithme népérien de la longueur de la colonne liquide soulevée au bout de ce temps. Je donnerai cette formule lorsque je serai parfaitement certain qu'elle rend compte de toutes les particularités du phénomène complexe que j'étudie, ce qui exige un long et minutieux contrôle.

Résultats généraux d'expériences.

En faisant varier successivement la nature et la température du liquide, le diamètre et l'inclinaison du tube (les autres conditions demeurant constantes), on trouve, entre les longueurs des colonnes liquides soulevées, et, par suite, entre les vitesses et les temps correspondants, les relations suivantes :

1° Chaque liquide a une vitesse ascensionnelle qui lui est propre et que l'on pourrait appeler *sa vitesse capillaire*, en se servant d'un tube de 1 millimètre de diamètre, le liquide et le tube étant à une température fixe, à zéro, par exemple (¹).

2° Pour un même tube, conservant la même inclinaison et pour des liquides différents, pris à la même température, les *vitesses ascensionnelles* ne sont pas en rapport direct avec les *longueurs totales* que doivent atteindre ces liquides. On peut citer de nombreux exemples à l'appui de cette as-

---

(¹) Et en prenant pour évaluation comparative de la vitesse, soit l'espace parcouru au bout d'une seconde, soit, plus exactement, le rapport entre la différentielle de l'espace et celle du temps, au point correspondant de la courbe figurative du mouvement, rapport qu'on obtient avec une approximation suffisante en construisant la tangente en ce point et prenant les valeurs numériques des deux côtés du triangle rectangle dont cette tangente est l'hypoténuse.

sertion : ainsi tous les liquides visqueux, comme l'acide sulfurique, la glycérine, les huiles, ont une vitesse initiale et même on peut dire une vitesse permanente, plus faible que celle de tous les liquides très-fluides, comme l'alcool, le sulfure de carbone, l'éther; et cependant les premiers s'élèvent capillairement plus haut que les derniers. Cette vitesse n'est point d'ailleurs exactement en raison inverse de la *durée totale d'ascension*, ni en raison inverse de la densité des liquides. La loi de ce phénomène paraît complexe. Les courbes figuratives des mouvements correspondants peuvent seules, jusqu'alors, ainsi que les formules théoriques ou empiriques, représenter cette loi.

La *Pl. I,* qui est la traduction en courbes des résultats numériques contenus dans le tableau suivant, donne à la simple inspection une idée nette du mouvement ascendant de divers liquides ayant des vitesses très-différentes.

Résultats d'expériences sur le mouvement ascensionnel de divers liquides dans les tubes capillaires.

(Température : 19° à 20°,8.)

TEMPS en SECONDES.	TUBE L. Diamètre : $0^{mm},35545$. Inclinaison : $\alpha = 45°$.								TUBE L. $\alpha = 90°$.			TUBE M. Diamètre : $0^{mm},27728$. Inclinaison : $\alpha = 90°$.	
	Eau distillée.	Acide sulfuriq. pur.	Acide azotique pur.	Acide chlorhydrique pur.	Acide lactique pur.	Potasse en dissolution aqueuse très-concentrée.	Alcool anhydre.	Éther sulfuriq.	Soude en dissolution aqueuse très-concentrée.	Glycérine	Silicate de potasse.	Acide oléique.	Huile d'olives.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1.........	62	15,8	33,4	43,4	22,5	27,3	26,3	35	17,7	11,7	4,5	3,4	2,6
2.........	78,7	20,2	44,2	56,2	29,3	37,3	33,5	37	24	16	7,8	5,8	4,5
3.........	88	23,4	50,3	63,7	34,1	44,3	37,2	37,2	28,7	18,6	10,5	7,8	6,1
4.........	94,8	25,9	54,2	69,4	38	49,8	39,6	//	32,4	20,9	12,7	9,5	7,4
5.........	99,8	27,9	57,1	73,6	41,2	54,3	41,1	//	35,6	22,9	14,6	11,2	8,5
6.........	103,6	29,6	59,3	77,2	43,9	58,2	42,1	//	38,3	24,6	16,3	12,5	9,5
7.........	106,5	31,1	61	79,6	46,2	61,6	42,8	//	40,7	26,2	17,7	13,7	10,3
8.........	108,7	32,5	62,4	82,3	48,1	64,8	43,3	//	42,9	27,6	19	14,9	11,1
9.........	110,5	33,7	63,5	84,3	49,7	67,7	43,7	//	44,8	28,7	20,2	15,9	11,8
10.........	112	34,8	64,3	86	51	70,3	44	//	46,5	29,9	21,3	17,0	12,5
12	[illegible]	36,8	65,6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

16.........	116,2	39,6	67,2	92	56,6	82,5	44,8	"	54,2	35,2	26,5	21,7	15,4
18.........	116,6	41	67,5	93,1	57,8	85,5	45	"	56,1	36,4	27,8	22,9	16,2
20.........	117	42,1	67,8	94	58,9	88,2	"	"	57,7	37,5	29	24,1	16,9
22.........	"	43,1	68	94,7	59,9	90,5	"	"	59,3	38,5	30,1	25,1	17,6
24.........	"	43,9	68,1	95,2	60,7	92,6	"	"	60,6	39,4	31,1	26	18,2
26.........	"	44,7	68,2	95,6	61,5	94,4	"	"	61,8	40,3	31,9	26,9	18,7
28.........	"	45,4	"	95,8	62,2	96	"	"	62,8	41,1	32,8	27,6	19,2
30.........	"	45,9	"	96,1	62,8	97,5	"	"	63,8	41,8	33,5	28,4	19,7
35.........	"	47	"	"	64,2	100,5	"	"	66,1	43,4	35,1	29,9	20,8
40.........	"	48	"	"	65,3	102,9	"	"	67,9	44,7	36,3	31,3	21,9
45.........	"	48,4	"	"	66,4	104	"	"	69,4	45,7	37,3	32,4	22,8
50.........	"	48,8	"	"	67	106,2	"	"	70,7	46,6	38,1	33,5	23,6
60.........	"	49,5	"	"	67,4	108,3	"	"	72,7	48,2	39,3	35,2	25,1
70.........	"	50,4	"	"	"	109,6	"	"	74,2	49,3	40,2	36,7	26,5
80.........	"	50,6	"	"	"	110,3	"	"	75,5	50,3	41,1	37,9	27,8
90.........	"	"	"	"	"	110,8	"	"	76,6	51	41,9	39,1	29
100.........	"	"	"	"	"	111,3	"	"	77,4	51,5	42,8	39,9	30
Hauteur finale........		53,7	"	"	"	112,3	"	"	81,6	59	52,5	50,1	49,7
Durée totale (en secondes)		160	"	"	"	150	"	"	300	500	800	700	1100

3° Parmi les liquides soumis à l'expérience (plus de 150, choisis notamment parmi les chlorures, les iodures, les bromures et les sels d'ammoniaque, de potasse, de lithine, de glycine), la solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque possède *la plus grande vitesse ascensionnelle*, vitesse qui va croissant avec la proportion du sel dissous et qui surpasse celle de l'eau, d'une quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Le chlorure de lithium, en solution aqueuse, le seul liquide qui, après la solution de sel ammoniac, s'élève capillairement plus haut que l'eau pure, a une vitesse bien moindre que celle de l'eau, vitesse qui est d'ailleurs surpassée par celle d'un grand nombre de liquides.

Il est à remarquer que la *solution alcoolique de sel ammoniac* pour des conditions identiques est constamment *moins rapide* que l'alcool anhydre, quoiqu'elle s'élève finalement plus haut. Le chlorure de lithium ralentit également la vitesse de son dissolvant, mais sa solution alcoolique n'atteint pas tout à fait la même hauteur finale ascendante que l'alcool pur.

4° Pour tous les liquides, *la vitesse capillaire* augmente avec la *température*. L'eau elle-même, dans le voisinage de son maximum de densité, ne fait pas exception à cette loi. Toutefois on peut dire que, si cette vitesse croît d'une manière continue entre zéro et 10 degrés ou au delà, elle augmente d'autant plus rapidement que la température s'élève davantage. L'accroissement de vitesse avec la température varie d'ailleurs avec la nature des liquides; cette vitesse, pour quelques-uns, peut doubler de valeur pour une élévation de température de 50 degrés.

5° Pour un même liquide et pour la même inclinaison du tube, la *vitesse*, au bout de l'unité de temps, ou plus simplement l'espace parcouru au bout d'une seconde, s'accroît à mesure que le *diamètre* du tube augmente.

6° Pour un même liquide, et pour un même tube, cette *vitesse* s'accroît avec l'*inclinaison du tube.*

A mesure que le temps augmente, ces différences de vitesse diminuent successivement, finissent par s'effacer, puis se manifestent en sens contraires, les hauteurs finales diminuant elles-mêmes à mesure que les diamètres augmentent. Par suite, les courbes se rapportant à un même tube et à un même liquide ne se coupent pas (ne se rencontrant qu'à l'origine), tandis que les courbes relatives à un même liquide et à des tubes de différents diamètres, placés sous la même inclinaison, se coupent à des distances d'autant plus rapprochées du point de départ que les diamètres diffèrent davantage.

RÉSULTATS RELATIFS AUX TUBES INCLINÉS.

En comparant les longueurs absolues des colonnes d'un même liquide soulevées par capillarité, dans un même tube, à la même température, mais sous des *inclinaisons différentes,* on trouve que :

1° Ces longueurs, au bout d'une seconde, vont *en croissant* avec l'inclinaison du tube.

2° Ces mêmes longueurs, projetées verticalement, vont, au contraire, *en diminuant* avec l'inclinaison.

3° Si du sommet d'un angle droit, dont un côté est vertical, on mène, dans le plan de cet angle, des droites, sous les inclinaisons de 45 degrés, de 22°30′ et de 11°15′, par rapport à l'horizon (angles sous lesquels les expériences ont été faites, ainsi qu'à 90 degrés et à zéro) et que l'on prenne sur les directions de ces droites, à partir du sommet de l'angle, des distances égales aux longueurs absolues des colonnes liquides, soulevées par capillarité, au bout d'une seconde, sous les inclinaisons respectives, on aura une première courbe différant peu de la forme d'un arc de cercle, ayant son centre au sommet de l'angle. La courbe

correspondant au temps deux secondes s'éloigne déjà sensiblement de la figure circulaire, surtout vers le côté horizontal de l'angle droit. Les courbes relatives aux temps trois secondes, quatre secondes, etc., vont en se rapprochant de plus en plus de l'horizontalité, les distances comptées sur le côté vertical de l'angle droit croissant très-peu avec le temps et les autres augmentant d'autant plus, en grandeur absolue, qu'elles sont comptées sur des lignes plus inclinées à l'horizon (*Pl. II*).

Par cet ensemble de courbes successives, tracées de seconde en seconde, on a, pour ainsi dire, le mouvement simultané du niveau ascendant formant une sorte *d'onde capillaire*, se développant d'abord avec une lenteur relative dans la verticale, puis plus vite sous l'inclinaison de 45 degrés, et de plus en plus rapidement à mesure que le niveau mobile approche de l'axe horizontal. Quand le mouvement cesse dans le tube vertical, il continue à se propager dans les autres sous les diverses inclinaisons, et persiste théoriquement jusqu'à l'infini pour l'acheminement dans le sens horizontal, c'est-à-dire pour un angle nul, mais s'arrête effectivement au bout d'un temps déterminé.

4° Enfin, les durées d'ascension augmentant avec les inclinaisons, les colonnes liquides, spontanément élevées par capillarité, finissent, avec le temps, par atteindre à peu près le même niveau final, c'est-à-dire la même hauteur projetée verticalement. Je dis à peu près, car si, en théorie, ces projections doivent être égales, il n'en est pas de même expérimentalement; un frottement, quoique très-faible, s'oppose à ce que les niveaux atteignent *par ascension* (1) cette hauteur limite.

(1) La hauteur finale à laquelle le liquide parvient *par ascension* spontanée (le tube étant préalablement mouillé par le liquide) est souvent un peu moindre, en réalité, que celle qu'on obtient *par le mouvement descendant* de ce liquide, surtout avec des tubes étroits, très-inclinés et des li-

Les résultats précédents s'appliquent à un tube de diamètre quelconque; mais ils sont d'autant plus prononcés, les différences signalées sont d'autant plus accusées, que le diamètre est plus large (en ce qui concerne le mouvement d'ensemble dont il a été question au paragraphe précédent). Les courbes obtenues en joignant les sommets des colonnes soulevées au bout du même temps, sont alors plus éloignées les unes des autres et ont plus de développement, à mesure que le diamètre du tube augmente.

Pour des liquides différents, les résultats correspondants varient avec la rapidité du mouvement et la durée totale.

Enfin, avec les courbes tracées au moyen des données fournies pour les inclinaisons : 90 degrés, 67°30′, 45 degrés, 22°30′, 11°15′ et zéro, on peut construire les courbes relatives à toutes les inclinaisons intermédiaires, et rétablir ainsi la loi de continuité du mouvement.

On peut donc conclure de ce qui précède qu'avec l'ensemble des courbes tracées de seconde en seconde, au moyen des longueurs absolues des colonnes d'un même liquide, soulevées par capillarité, dans un même tube, sous les diverses inclinaisons précitées et à la même température, on voit, pour ainsi dire, marcher l'*onde capillaire*, comme le ferait une nappe liquide continue entre deux lames verticales parallèles ayant entre elles un intervalle égal au rayon du tube employé dans ces expériences, mou-

---

quides peu fluides. Mais, dans les deux cas, comme c'est toujours le frottement qui s'oppose à ce que les deux niveaux coïncident, *le niveau descendant restant trop élevé* et *le niveau ascendant trop bas*, il en résulte que l'on ne peut prendre ni l'un ni l'autre pour la longueur vraie. La moyenne entre ces deux longueurs donne, avec une approximation suffisante, celle qu'il faut prendre. J'ai toujours noté ces deux longueurs, dans mes expériences, et je ne les ai trouvées identiques que rarement et avec des tubes larges ou peu inclinés, et pour des liquides bien fluides, de courte durée d'ascension. Il est à peine nécessaire d'ajouter que dans ces expériences les tubes doivent être maintenus dans un état de propreté absolue, et parfaitement mouillés par le liquide en expérience.

vement qu'il serait bien difficile, pour ne pas dire impossible, d'étudier directement par expérience, et que cette espèce d'analyse du phénomène, par l'emploi des tubes diversement inclinés, met en évidence d'une façon très-simple [1].

(*Voir* la *Pl. II* représentant ce mouvement pour l'eau pure, à 19°,5, avec un tube de diamètre $= 0^m 35545$).

Les courbes de cette planche ne sont que la traduction des résultats numériques contenus dans le tableau suivant :

---

[1] Il est bien entendu, pour éviter toute équivoque, qu'en cette circonstance, le liquide ne doit pénétrer entre ces lames que par une ouverture pratiquée au sommet d'un angle inférieur, afin de se placer dans les mêmes conditions qu'avec le tube dont l'ouverture est constamment à ce sommet, sous toutes ses inclinaisons. On pourrait encore supposer que le liquide se répand entre les lames verticales à droite et à gauche d'un orifice intérieur, de manière à former une nappe double de la précédente et symétrique de celle-ci.

Expériences faites sur l'eau pure, à la température de 19°,5, *avec le tube L* (diamètre 0^{mm},35545), *sous différentes inclinaisons, pour déterminer le mouvement de l'*onde capillaire, *de seconde en seconde.*

TEMPS en SECONDES.	$\alpha = 90°$.	67°30′.	45°.	22°30′.	11°15′.	0°
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1........	55,6	56,5	62	69,6	74	78
2........	68,2	70	78,8	92,5	99	112
3........	76,3	78	87	108,0	120,4	141
4........	80	82,5	94,6	119,7	137	164
5........	81,8	85	99,6	129,3	151,4	185
6.......	82,8	86,5	103,5	137,5	164	204
7........	83,5	87,7	106,5	144,7	175,3	221
8........	83,9	89	108,8	151,2	186	237
9........	84,2	90	110,6	157	196	252
10........	84,4	90,4	112,2	162,1	205,3	265
12........	84,6	〃	114,2	170,7	220,1	291,2
14.... ...	84,8	〃	115,4	177,5	235	314
16........	84,9	〃	116,3	183,2	246,3	334,5
18........	85	〃	116,6	187,9	256,6	352,5
20........	〃	91,6	117	191,7	266	369
22........	〃	〃	117,3	194,8	274	〃
24........	〃	〃	117,4	197,5	281,6	〃
26........	〃	〃	〃	199,6	289,1	〃
28........	〃	〃	〃	201,4	296	〃
30........	〃	〃	〃	202,8	〃	429
35........	〃	〃	〃	205,5	〃	〃
40........	〃	〃	〃	207,2	328	472
45........	〃	〃	〃	208,3	〃	〃
50........	,	〃	〃	208,5	〃	501

Du mouvement ascensionnel spontané des liquides dans les tubes capillaires, comparé à l'écoulement des mêmes liquides sous pression artificielle constante, dans ces sortes de tubes.

Il m'a semblé qu'il y aurait quelque intérêt à rapprocher les résultats que j'ai obtenus relativement à l'ascension des liquides dans les tubes capillaires (¹) de ceux que M. Poiseuille a trouvés pour l'écoulement des mêmes liquides, sous pression constante (²), car le phénomène que cet observateur a étudié et décrit est le plus voisin de celui qui fait l'objet de mes recherches. Aussi n'est-ce pas sans étonnement qu'on remarque entre ces deux sortes de mouvement des différences capitales qui montrent clairement que les deux ordres de phénomènes sont bien distincts et qu'il n'existe entre eux, jusqu'alors, aucune relation connue.

Remarquons d'abord que, dans l'écoulement des liquides sous pression artificielle constante, le mouvement est régulier, c'est-à-dire que la vitesse est constante pour un même liquide, toutes choses égales d'ailleurs, et que le volume écoulé est identique, avec tous les liquides soumis à l'expérience; en sorte que, pour M. Poiseuille, la seule chose à observer, à mesurer, était la durée totale de l'écoulement, temps qui variait avec l'espèce et la température du liquide, ainsi qu'avec le diamètre du tube.

Dans mes expériences, le mouvement est spontané, sans pression artificielle; la force dite capillaire est la seule mise en jeu, laquelle agit en sens contraire de la pesanteur; en sorte que le mouvement est irrégulier, la vitesse est décroissante avec le temps, pour un même liquide, et le vo-

(¹) *Voir* les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 1er avril 1872, p. 936.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 63; 1843; t. VII, p. 50, et t. XXI, p. 76; 1847.

lume total du liquide soulevé varie avec la nature de ce liquide, avec sa température ainsi qu'avec le diamètre et l'inclinaison du tube. La durée totale du mouvement ascensionnel d'un liquide change avec les éléments précités. Ce mouvement peut être représenté par une courbe, tandis que l'écoulement régulier ne donne qu'une ligne droite.

Après ces différences dans la nature des deux ordres de phénomènes, comparons les résultats correspondant aux mêmes liquides dans l'un et l'autre cas.

Dans l'écoulement des liquides sous pression constante, les substances suivantes : iodure de potassium, azotate d'ammoniaque, azotate de potasse, chlorhydrate d'ammoniaque, acétate d'ammoniaque, cyanure de potassium, bromure de potassium, chlorure de potassium, acides azotique et sulfurique, etc., *accélèrent* la vitesse de l'eau ; plus la dissolution est concentrée, plus la vitesse de l'eau est accélérée.

Dans le mouvement ascensionnel, au contraire, toutes ces substances, à l'exception du chlorhydrate d'ammoniaque, *diminuent* la vitesse capillaire de l'eau qui les dissout ; plus la dissolution est concentrée, plus la vitesse est ralentie.

Dans les expériences de M. Poiseuille, les dissolutions aqueuses d'iodure de potassium, d'azotate d'ammoniaque et d'azotate de potasse, sont plus rapides que celle du chlorhydrate d'ammoniaque. Dans les miennes, cette dernière substance est la seule, jusqu'alors, qui accélère la vitesse de l'eau, surtout par élévation de température. L'iodure de potassium, la plus rapide dans l'écoulement, offre, au contraire, dans l'ascension spontanée, une vitesse non-seulement moindre que celle du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'azotate d'ammoniaque et de l'azotate de potasse, mais moindre encore que celle du chlorure de potassium, du bromure de potassium, de l'iodure et du bromure d'ammonium et de beaucoup d'autres dissolutions aqueuses. Toutefois, la durée totale du mouvement ascensionnel de

l'iodure de potassium est beaucoup moindre (19 secondes) que celle de l'eau (60 secondes) avec un tube de diamètre égal à $0^{mm},24280$ à la température de 17 degrés. Mais il faut remarquer que la longueur de la colonne liquide soulevée par capillarité est aussi beaucoup plus petite ($80^{mm},5$) que celle de l'eau ($122^{mm},1$) dans les mêmes circonstances. On peut en dire autant du bromure de potassium (durée totale : 20 secondes; hauteur : $92^{mm},8$) et des iodure et bromure d'ammonium (durée : 30 secondes; hauteur : $88^{mm},4$ et $103^{mm},5$) avec le même tube et à une température voisine de la précédente.

Enfin, en comparant mes résultats avec ceux de M. Poiseuille, j'ai constaté ce fait assez curieux, savoir : que, dans des conditions identiques, la vitesse d'écoulement de l'eau pure dans les tubes capillaires, sous la pression de 1 mètre d'eau, est moins rapide, au bout de la première seconde, que la vitesse d'ascension spontanée du même liquide, dans un tube de même diamètre, au bout du même temps [1].

Le seul résultat commun aux deux sortes d'expériences est relatif à l'influence de la température. En effet, l'élévation de température des liquides produit, dans les deux cas, un accroissement de vitesse qui n'est pas sans analogie. Toutefois cette influence est moins grande pour le mouvement ascensionnel que pour l'écoulement constant. Ainsi, d'après les expériences de M. Poiseuille, la vitesse d'écoulement de l'eau à 45 degrés est deux fois et demie plus grande qu'à 5 degrés; tandis que, dans le mouvement spontané, cette vitesse, au bout de la première seconde, n'est guère que une fois et demie plus grande, pour la même variation de température.

---

[1] On ne peut comparer la vitesse ascensionnelle *au départ* à celle de l'écoulement constant, car la première est théoriquement infinie, la tangente à la courbe représentative du mouvement spontané étant, à l'origine, perpendiculaire à l'axe des temps.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS ÉTHÉRÉS DES ALCOOLS ET DES ACIDES POLYATOMIQUES;

Par M. Louis HENRY,
Professeur de Chimie à l'Université de Louvain.

PREMIÈRE PARTIE.

SUR DIVERS DÉRIVÉS NITRIQUES ÉTHÉRÉS.

§ I. — Sur les éthers nitriques des glycols.

En sa double qualité d'*acide* et d'*agent d'oxydation*, l'acide azotique peut, en réagissant sur les alcools ([1]), donner lieu à des dérivés multiples, de nature et de fonction fort diverses. En tant qu'*acide*, il donne naissance à des *éthers*, par la substitution du reste ou résidu (AzO^3) à l'hydroxyle alcoolique (HO); en tant qu'*agent d'oxydation*, il peut former les divers produits que l'on obtient des alcools suivant leur nature spéciale, des aldéhydes, des acétones, des acides, etc.

Jusqu'ici, ce sont surtout les alcools monoatomiques que l'on a étudiés sous ce double rapport; nos connaissances sont beaucoup moins complètes en ce qui concerne les alcools polyatomiques qui, comme on le prévoit, doivent ou peuvent donner lieu à des dérivés plus complexes et plus nombreux; il est même remarquable que jusqu'à ce jour, pour les plus simples d'entre ces alcools, les glycols, on ne connaisse l'action de l'acide azotique que comme action oxydante, alors que les éthers nitriques d'autres produits analogues d'une atomicité supérieure, ceux de la glycérine, de l'érythrite, de la mannite et des

([1]) Je dois faire remarquer de suite qu'il n'est ici question que des combinaisons dites *grasses*, exclusivement.

corps qui s'y rattachent, les sucres et les celluloses, existent depuis assez longtemps.

Dans son grand Mémoire classique sur les glycols ([1]), M. Wurtz a fait connaître l'action oxydante de l'acide azotique sur les glycols éthylénique, propylénique et amylénique.

Dans un travail assez considérable ([2]), M. H. Debus s'est également occupé de l'action de l'acide azotique sur le glycol éthylénique, au point de vue des produits d'oxydation qui en résultent.

Ce sont là les travaux les plus importants où soit traitée cette question.

Le Mémoire de M. Wurtz, présenté à l'Académie des Sciences de Paris le 3 janvier 1859, parut peu de temps après dans les *Annales de Chimie et de Physique*; le travail de M. Debus, présenté d'abord à la Société royale de Londres, fut inséré la même année dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*.

A cette époque, l'attention des chimistes n'était que fort médiocrement fixée sur les éthers nitriques des alcools polyatomiques. Quoique connue depuis une dizaine d'années déjà, la nitroglycérine n'était pas encore, comme elle l'est aujourd'hui, un produit utilisé par l'art et l'industrie, figurant au nombre des produits commerciaux : c'est ce qui explique comment des corps aussi faciles à obtenir que les éthers nitriques des glycols ont pu rester inconnus au milieu des recherches d'un chimiste aussi éminent que M. Wurtz et aussi habile que M. Debus.

M. Wurtz ne paraît pas en effet s'être préoccupé, au milieu de ses recherches si étendues, de l'idée d'obtenir les dérivés nitriques éthérés des glycols qu'il venait de faire connaître; il y a même quelque raison de supposer qu'à

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 416; 1859.

([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 316.

l'époque où il s'est occupé de cet objet, il ne croyait guère à la possibilité d'obtenir, du moins directement, par l'action de l'acide azotique sur les glycols eux-mêmes, les éthers nitriques de ceux-ci. Voici, en effet, comment il s'exprime au sujet de l'action de l'acide azotique concentré : « Le glycol se dissout dans l'acide azotique monohydraté » et *le décompose énergiquement* au bout de quelques » instants. Des torrents de vapeurs rouges se dégagent, et » par le refroidissement de la liqueur, on obtient d'abon- » dants cristaux d'acide oxalique.

» Avec l'acide nitrique ordinaire, la réaction est un peu » moins vive et s'établit plus lentement. On la détermine » sur-le-champ en chauffant légèrement (¹). »

Aussi ce dont il fit usage exclusivement, et M. Debus également, dans le cours de ses expériences, ce fut de l'acide azotique plus ou moins étendu d'eau.

En ce qui concerne M. Debus, son travail se rattachait à ses études antérieures sur les produits de l'oxydation de l'alcool vinique par l'acide azotique; je présume que M. Debus fut un instant en possession du glycol dinitrique; il remarqua en effet dans une de ses expériences la formation d'une huile jaunâtre, plus dense que l'eau, laquelle il crut être de l'azotite d'éthylène.

Depuis l'époque, déjà reculée, de l'apparition de ces travaux de MM. Wurtz et Debus, on ne s'est plus occupé de l'action de l'acide azotique sur les glycols, sinon incidemment, et les dérivés nitriques de ces alcools sont ainsi restés à réaliser.

J'ai cru qu'il ne serait pas inutile d'essayer de combler cette lacune, existant au milieu des dérivés déjà si nombreux et si bien connus des alcools diatomiques.

Lorsque j'entrepris ces recherches, au printemps de

(¹) Pages 414-415 du travail cité plus haut.

1870 [1], j'avais déjà fait connaître un assez bon nombre de dérivés nitriques, mixtes, chloro et bromo-nitriques, et même chloro-bromo-nitriques de la glycérine [2]; je venais en outre de constater avec quelle facilité s'obtiennent les éthers nitriques des *acides alcooliques* [3], c'est-à-dire des acides dont la basicité est inférieure à l'atomicité; il résultait pour moi, des faits déjà connus [4] et de ceux que j'avais fait connaître moi-même, la conviction qu'il n'est pas d'acide engendrant plus facilement, plus rapidement et plus nettement des éthers que l'acide azotique; nul mieux que lui ne se prête à des expériences de leçon. Chargé d'enseigner la Chimie générale à un nombreux auditoire, j'ai conçu naturellement l'idée d'obtenir les dérivés nitriques des glycols, de la même manière que ceux des autres alcools en général. On verra par la suite de ce travail que mes efforts ne sont pas restés stériles.

La théorie indique que les glycols $(C^nH^{2n})(HO)^2$, alcools diatomiques ou biacides, doivent donner avec un acide monobasique, tel que l'acide azotique $H(AzO^3)$, de même qu'avec les hydracides halogènes HX, acides monobasiques par excellence, trois sortes de dérivés ou éthers nitriques :

1° Un éther neutre ou dinitrique, dinitrine glycollique en général $(C^nH^{2n})(AzO^3)^2$;

2° Un éther basique ou mononitrique, mononitrine glycollique en général $(C^nH^{2n})(HO)(AzO^3)$;

3° Des dérivés mixtes $(C^nH^{2n})(AzO^3)X$, où l'un des hydroxyles du glycol est remplacé par (AzO^3), l'autre par le résidu halogénique d'un acide différent : c'est-à-dire les éthers des mononitrines $(C^nH^{2n})HO\,AzO^3$.

(1) *Voir* ma Notice préliminaire, *Bulletin de Berlin*, t. III, p. 529; 1870.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 860.

(3) *Bulletin de Berlin*, t. III, p. 530.

(4) *Voir* les travaux de MM. Chapman et Smith. (*Jahresbericht der Chemie*, t. XX, p. 549 et suiv.; 1867.

J'ai obtenu des représentants de ces diverses catégories d'éthers nitriques.

L'action directe de l'acide azotique sur les glycols eux-mêmes ou leurs éthers simples $(C^nH^{2n})O$, oxydes des radicaux biatomiques, donne, par suite d'une éthérification complète, les éthers neutres ou dinitriques $(C^nH^{2n})(AzO^3)^2$; les glycols et leurs éthers $(C^nH^{2n})O$ se comportent donc dans cette circonstance de la même manière que les oxydes et les hydroxydes des métaux bivalents, notamment des métaux alcalino-terreux, RO et $R(HO)^2$.

Les éthers mononitriques ne peuvent s'obtenir qu'indirectement; j'ai utilisé avantageusement dans ce but la méthode des sels d'argent primitivement indiquée par M. Wurtz et si fréquemment employée depuis (¹).

Quant aux dérivés mixtes $(C^nH^{2n})(AzO^3)X$, je les ai surtout obtenus par la réaction directe de l'acide azotique sur les divers éthers monoacides des glycols $(C^nH^{2n})(HO)X$.

J'aurai l'occasion, dans le cours de ce travail, d'indiquer d'autres méthodes de réaction susceptibles d'être également employées; je me borne à signaler seulement celles qui m'ont servi à préparer les divers composés que je vais décrire.

Dérivés éthyléniques.

Glycol mononitrique $(C^2H^4)(AzO^3)(HO)$ *ou mononitrine éthylénique* $\begin{matrix} CH^2-AzO^3 \\ | \\ CH^2-HO \end{matrix}$. — Le glycol mononitrique résulte de l'action du glycol monobromhydrique sur l'azotate d'argent

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix} Br \\ HO \end{matrix}\right. + Ag(AzO^3) = C^2H^4\left\langle\begin{matrix} AzO^3 \\ HO \end{matrix}\right. + AgBr.$$

(¹) Les éthers dinitriques peuvent s'obtenir également de cette manière, par la réaction des bibromures ou des biodures (C^nH^{2n}) sur l'azotate d'argent, en solution alcoolique.

La réaction est facile et rapide, dès la température ordinaire; on en modère l'intensité en dissolvant le glycol monobromhydrique dans de l'éther anhydre. Dans ces conditions l'action est lente à froid : on l'active et on la complète en chauffant pendant quelque temps, dans de l'eau tiède, le ballon mis en communication avec un appareil à reflux. Il est bon d'employer un léger excédant d'azotate d'argent; celui-ci, ne se dissolvant pas dans l'éther, doit être finement pulvérisé.

Le liquide éthéré, séparé par filtration du bromure d'argent, abandonne par évaporation spontanée le produit, sous forme d'un liquide incolore ou faiblement coloré en jaune, peu épais et assez fortement acide.

La purification de ce produit nécessite quelque soin; pour le neutraliser, il a été agité avec une solution saturée de carbonate potassique au-dessus de laquelle il surnage. On l'a laissé ensuite pendant quelque temps en contact avec du sulfate de sodium anhydre pour le dessécher; le chlorure de calcium s'y dissolvant, comme dans tous les composés alcooliques, ne pouvait être employé dans ce but. Le produit a alors été de nouveau dissous dans l'éther anhydre; sa solution a été filtrée et abandonnée à l'évaporation spontanée sous une cloche, sur de l'acide sulfurique, d'abord dans l'air, puis dans le vide de la pompe pneumatique. Le produit, après quelques semaines, était pur.

Le glycol mononitrique (C^2H^4) (HO) (AzO^8) constitue un liquide incolore ou faiblement coloré en jaune, peu épais, mobile, exhalant une légère odeur de fruit, rappelant celle de l'éther azotique; sa saveur est sucrée et piquante; sa densité à +11 degrés est égale à 1,31.

Il est *soluble dans l'eau*, au fond de laquelle il tombe en formant des stries huileuses et en se dissolvant. Il est également soluble, et en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther, mais il est insoluble, à la façon des alcools, dans la solution des sels des métaux alcalins, carbonates, *sulfates*, etc.

Il brûle au contact d'un corps enflammé, à la façon des éthers nitriques en général, avec une flamme d'un blanc jaunâtre; il réduit rapidement le sulfhydrate ammonique avec dépôt de soufre, l'acide iodhydrique avec mise en liberté d'iode, etc.

La potasse en solution aqueuse ou alcoolique le saponifie rapidement et le convertit en glycol.

Il se dissout dans l'acide azotique concentré, en s'échauffant notablement. Une addition d'acide sulfurique sépare de la liqueur du glycol dinitrique $(C^2H^4)(AzO^3)^2$ sous forme d'une huile surnageante.

Les chlorure et bromure de phosphore l'attaquent énergiquement et donnent les chloro et bromo-nitrine-éthylénique $(C^2H^4)Cl(AzO^3)$ et $(C^2H^4Br)(AzO^3)$, produits insolubles dans l'eau.

Il en est de même des chlorures des radicaux d'acides en général; le chlorure d'acétyle le convertit en acétonitrine $(C^2H^4)(AzO^3)(C^2H^3O^2)$.

Ces diverses propriétés établissent surabondamment le double caractère d'éther azotique et d'alcool de ce produit.

I. $0^{gr},3034$ de ce corps ont fourni $32^{cc},5$ d'azote, mesurés sur l'eau, à la température de $12°,5$, et sous la pression de 764 millimètres.

II. $0^{gr},1789$ de substance ont fourni $0^{gr},1513$ d'anhydride CO^2 et $0^{gr},0782$ d'eau.

$C^2H^4<^{AzO^3}_{HO}$	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$C^2 = 24$	22,43	»	23,02
$H^5 = 5$	4,67	»	4,86
$Az = 14$	13,05	12,76	»
$O^4 = 64$	»	»	»
107			

Le glycol mononitrique constitue le premier et le seul

des éthers nitriques basiques connus jusqu'ici; j'espère que la réaction qui a servi à le préparer, et que je regarde comme une application intéressante et d'un genre nouveau de la Méthode générale *des sels d'argent* de M. Wurtz, me permettra d'obtenir les dérivés nitriques basiques d'autres alcools monoatomiques, notamment les glycérines mono et dinitriques $(C^3H^5)(HO^2)(AzO^3)$ et $(C^3H^5)(HO)(AzO^6)^2$.

A l'occasion du glycol mononitrique, je crois devoir revenir sur le glycol monobromhydrique $(C^2H^4)Br(HO)$ qui a servi à le préparer. L'existence de ce corps, jusqu'ici fort peu connu et peu étudié, a été signalée, pour la première fois en 1863, par M. Lourenço ([1]), parmi les produits de l'action du bromure d'éthylène sur le glycol. Je ne pense pas que depuis cette époque on se soit de nouveau occupé de ce composé.

Glycol monobromhydrique $(C^2H^4)Br(HO)$. — Ce corps s'obtient aisément, de même que le glycol monochlorhydrique par la méthode directe.

On sature d'acide bromhydrique gazeux du glycol ([2])

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 284.

([2]) J'ai préparé le glycol par la méthode qu'a indiquée M. Atkinson (*): c'est la seule qui permette d'opérer sur des quantités de matière quelque peu notables; la méthode primitivement indiquée par M. Wurtz entraîne à des frais trop considérables. Il ne sera pas inutile, je crois, de m'arrêter un instant aux détails de cette préparation.

De 1900 grammes de bromure d'éthylène, j'ai obtenu, en deux opérations, environ 700 grammes d'acétine éthylénique, ayant distillé de 175 à 190 degrés. Soumis à une nouvelle distillation, ce produit brut a donné 450 grammes environ d'acétine, distillant entre 186 et 189 degrés. La monoacétine éthylénique $(C^2H^4)(HO)(C^2H^3O^2)^2$ bout à 182 degrés; la diacétine $(C^2H^4)(C^2H^3O^2)^2$ à 186-187 degrés; il n'est donc pas exact de dire que le produit de la réaction du bromure d'éthylène sur l'acétate de potassium en solution alcoolique est de la monoacétine : c'est un mélange des deux acétines, constitué en grande partie de diacétine.

Dans une autre préparation, j'ai obtenu de 1540 grammes de bromure

(*) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 232; 1859.

refroidi dans de la glace ; celui-ci absorbe énormément de gaz, il devient d'un brun foncé et augmente du tiers environ de son volume. Ainsi saturé de gaz bromhydrique, le glycol a été chauffé dans une solide ampoule en verre, scellée à la lampe, pendant environ une dizaine d'heures, dans l'eau bouillante. Le liquide refroidi reste homogène et ne se sépare pas en deux couches, ainsi que cela arrive dans les mêmes conditions avec les alcools monoatomiques ; cette différence tient évidemment à la solubilité assez notable du glycol monobromhydrique dans l'eau chargée d'acide bromhydrique.

Soumis à la distillation, il passe d'abord de l'eau seule, fortement acide ; le thermomètre s'élève bientôt et reste

---

d'éthylène brut, en trois opérations distinctes, environ 650 grammes d'acétine ayant distillé entre 170 et 190 degrés ; l'alcool employé cette fois avait déjà servi à l'opération précédente.

De 540 grammes d'acétine, j'ai obtenu, après le traitement par la baryte caustique, d'abord 150 grammes de glycol brut, ayant passé à une première distillation de 190 à 210 degrés ; des portions de liquide distillant avant cette température, on parvient, à la suite de quelques rectifications, à retirer encore une certaine quantité de produit, quantité que je ne puis préciser, car je n'en retrouve pas l'évaluation dans mes notes.

Dans une autre opération, j'ai obtenu, à l'aide d'un kilogramme de bromure d'éthylène, environ 75 à 80 grammes de glycol.

Ces chiffres permettront d'apprécier le prix élevé du glycol éthylénique ; le rendement des diverses opérations et réactions qui constituent la préparation de ce corps est en effet beaucoup inférieur au rendement théorique : 188 grammes de bromure d'éthylène doivent donner 104 grammes de monoacétine ou 146 grammes de diacétine éthylénique ; à ces quantités d'acétine correspondent 62 grammes de glycol, soit le tiers de la quantité du bromure d'éthylène employé.

On voit, par les données rapportées ci-dessus, que l'on n'obtient pas encore le tiers, un bon quart seulement, de la quantité de glycol que l'on devrait obtenir.

Je crois que cette perte considérable doit être attribuée à la décomposition avec dégagement d'éthylène libre, que subissent le bromure et l'acétate d'éthylène dans les réactions dans lesquelles ces produits sont successivement engagés. Peut-être cependant ai-je prolongé pendant trop longtemps l'évaporation de la solution aqueuse de glycol, que l'on obtient à la suite de la réaction de la baryte caustique sur l'acétine éthylénique.

assez longtemps stationnaire vers 120 ou 130 degrés, période à laquelle il passe un mélange d'eau et de glycol monobromhydrique qui se sépare en deux couches, l'inférieure plus dense étant le produit formé ; plus tard, le thermomètre s'élève vers 150 degrés, point à partir duquel le liquide distillé devient homogène et est du glycol monobromhydrique presque pur ; le thermomètre s'élève à la fin jusque vers 160 degrés, point qui n'est guère dépassé.

Le produit brut de la distillation a été lavé avec du carbonate sodique en solution aqueuse, pour le neutraliser, et desséché ultérieurement à l'aide du carbonate de potassium sec. Quelques rectifications l'amènent à un état de pureté complet.

Le glycol monobromhydrique constitue un liquide incolore, mobile, quoique assez épais, d'une odeur agréable, éthérée, fraîche, d'une saveur amère.

Sa densité à + 8 est égale à 1,66. Il tombe rapidement au fond de l'eau, dans laquelle il ne se dissout que *très-faiblement ;* c'est là une différence importante avec le glycol monochlorhydrique, que l'eau dissout si aisément ; la composition de ces produits rend compte de cette différence ([1]). Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Il bout à 147 degrés sous la pression de 750 millimètres (non corrigé) ; sa densité de vapeur, prise dans la vapeur d'aniline à 185 degrés, a été trouvée égale à 4,3025 ; la théorie indique 4,3196.

Poids de la substance employée.....	0^{gr},2088.
Volume de la vapeur..............	$129,4^{cc}$.
Pression barométrique............	763^{mm}.
Colonne de mercure soulevée.......	394^{mm}.
Température de la vapeur.........	185°.

([1]) $(C^2H^4)HOCl$ renferme 19,88 pour 100 d'oxygène et 6,21 pour 100 d'hydrogène. $(C^2H^4)HOBr$ ne renferme que 12,80 pour 100 d'oxygène et 4,00 pour 100 d'hydrogène.

Ce produit se comporte, avec les divers réactifs, comme les alcools ordinaires. L'acide azotique concentré le dissout avec échauffement et le convertit en glycol bromonitrique $(C^2H^4)(AzO^3)Br$.

Le pentachlorure de phosphore l'attaque énergiquement et le convertit en chlorobromure d'éthylène $(C^2H^4)ClBr$.

Les chlorures des radicaux acides l'attaquent énergiquement, le chlorure d'acétyle notamment, et fournit le bromo-acétate d'éthylène $(C^2H^4)Br(C^2H^3O^2)$.

Distillé sur de l'anhydride phosphorique, il m'a fourni du bromure d'éthylène.

Je ne fais qu'indiquer cette réaction, me proposant d'y revenir plus tard dans un travail spécial sur l'action des agents déshydratants, notamment de l'anhydride phosphorique Ph^2O^5, sur les éthers chlorhydriques, etc., *incomplets* des alcools polyatomiques.

Glycol dinitrique $C^2H^4(AzO^3)^2$ *ou dinitrine éthylénique.* — Ce produit peut s'obtenir de différentes manières :

1° Par la réaction du bromure, ou mieux encore de l'iodure d'éthylène sur l'azotate d'argent, en solution alcoolique; la réaction commence déjà à s'accomplir à froid; elle est rapide à chaud ; on peut chauffer quelque temps au bain-marie, il se forme abondamment du bromure ou de l'iodure d'argent.

2° *Directement*, par l'action de l'acide azotique sur le glycol lui-même ([1]).

([1]) J'ai fait connaître tout d'abord le glycol dinitrique $C^2H^4(AzO^3)^2$ en même temps que d'autres dérivés nitriques éthérés de composés polyatomiques, dans une *Notice préliminaire*, insérée dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, t. III, p. 529, séance du 28 mai 1870.

Les faits consignés dans cette Notice ont été reproduits, quelque temps après, dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIV, p. 247, 1867; mais le caractère de la communication que j'avais faite à la Société chimique de Berlin a été changé dans cette reproduction ; il n'y est pas indiqué en effet que cette Notice n'est qu'une *Notice préliminaire*.

C'est là sans doute la raison pour laquelle M. P. Champion, qui paraît

Le glycol se dissout immédiatement dans l'acide azotique fumant en s'échauffant notablement; l'addition de l'acide sulfurique concentré sépare le produit sous forme d'une huile surnageante.

Il est préférable d'opérer directement avec le mélange déjà formé des acides azotique et sulfurique. J'ai employé ordinairement un mélange de volumes égaux de ces deux acides. On y introduit le glycol petit à petit, on agite après chaque addition, et l'on a soin de bien refroidir; de l'eau ordinaire suffit; l'échauffement qui accompagne la réaction est assez notable, le produit surnage au-dessus du mélange acide.

L'opération est facile et rapide, et le rendement considérable; c'est une véritable expérience de leçon.

La purification du produit est simple: on le lave d'abord avec de l'eau, puis avec une solution de carbonate sodique pour le débarrasser de toute trace d'acide, et on le dessèche sur du chlorure de calcium.

3° Je ne doute nullement que le glycol *dinitrique* ne

---

s'être occupé, pendant le siége de Paris, d'une manière toute spéciale et avec beaucoup de succès, des dérivés nitriques éthérés, a cru être autorisé à revenir sur le glycol dinitrique. La Notice qu'il a consacrée à ce produit est insérée dans le t. LXXIII des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 571 (séance du 28 août 1871).

Les indications que donne M. Champion sur ce produit concordent entièrement avec celles que j'avais consignées dans mon journal, et leur ont servi, pour moi, de contrôle et de preuve tout à la fois. M. Champion a, du reste, bien voulu, dans sa Notice, rattacher mon nom à l'existence de ce produit. Je ne viens donc pas me plaindre de son immixtion dans ce petit domaine dont je croyais m'être réservé, du moins provisoirement, l'exploration. Si j'éprouve un regret, c'est exclusivement celui d'avoir été devancé dans la publication définitive du résultat de mes recherches.

Je dois ajouter que M. Champion a étudié avec précision — ce que je n'aurais pu faire moi-même, manquant de l'appareil spécial qu'il a imaginé pour ces sortes de déterminations — l'action de la chaleur sur le glycol dinitrique et l'action physiologique de ce produit, action qui est, comme celle des dérivés nitriques éthérés en général, très-funeste sur l'économie animale.

s'obtienne aisément par la combinaison directe de *l'oxyde d'éthylène* $(C^2H^4)O$ avec l'acide azotique ; n'ayant pas eu à ma disposition ce produit, je n'ai pu réaliser cette réaction ; elle m'a donné de bons résultats avec *l'oxyde de propylène chloré* $(C^3H^5Cl)O$ ou l'épichlorhydrine [1], avec *l'oxyde de propylène lui-même* (C^3H^6O) et l'oxyde d'amylène, ainsi qu'on le verra plus loin.

Le *glycol dinitrique* $(C^2H^4)(AzO^3)^2$ est en tous points analogue à la *glycérine trinitrique* $(C^3H^5)(AzO^3)^3$.

Il constitue un liquide incolore, mobile, sans odeur bien sensible, d'une saveur douceâtre, sucrée ; sa densité à 8 degrés est égale à 1,4837.

Ce corps est *insoluble* dans l'eau, ce qui le distingue du glycol mononitrique ; l'alcool et l'éther le dissolvent abondamment.

Il est tout à fait neutre de réaction vis-à-vis des papiers colorés ; à la lumière, du moins à la lumière diffuse, il ne se décompose pas : j'en conserve depuis bientôt un an dans un petit flacon en verre transparent, sur une étagère, dans mon laboratoire, et jusqu'ici il ne s'est manifesté aucun indice de décomposition.

Le glycol dinitrique est éminemment combustible et explosif ; ce produit renferme en effet justement la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler complétement ses éléments, C et H.

$$C^2H^4(AzO^3)^2 = 2CO^2 + 2H^2O + 2Az.$$

Il brûle vivement, au contact d'un corps enflammé, avec une flamme blanche, jaunâtre, éclatante ; sous le choc du marteau, il détone fortement, comme la nitroglycérine, en s'enflammant.

Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme les éthers nitriques en général ; l'acide iodhydrique le réduit vivement

---

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft*, t. III, p. 347 ; 1870.

avec séparation d'iode; sa solution alcoolique donne immédiatement un abondant précipité de soufre avec le sulfhydrate ammonique; la potasse alcoolique le saponifie et le retransforme en glycol, etc.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants (¹).

I. — $0^{gr},2214$ de substance ont fourni $0^{gr},1238$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},0674$ d'eau.

II. — $0^{gr},2500$ de substance ont donné, d'après la méthode

---

(¹) Je crois devoir m'arrêter un instant à l'analyse du glycol dinitrique, qui m'a embarrassé pendant quelque temps.

L'analyse d'un produit aussi éminemment explosif me paraissant d'abord impossible à faire d'après la méthode ordinaire, j'ai voulu établir d'une manière indirecte la composition de ce corps en déterminant la quantité d'acide azotique à laquelle il correspond. Dans ce but, une quantité pesée de glycol dinitrique a été chauffée pendant quelques heures, dans une ampoule scellée à la lampe, avec de l'hydrate barytique, en présence de l'alcool méthylique bien pur; le tout a été dissous dans l'eau, et l'excès de baryte précipité à chaud par l'anhydride carbonique; la solution filtrée renfermant l'azotate de baryum a été précipitée par l'acide sulfurique. Je n'ai obtenu de cette façon que des résultats peu satisfaisants; les chiffres obtenus étaient toujours trop forts, quelque soin que l'on prît pour enlever tout l'excès de baryte employé; sans doute que, pendant l'opération, une partie du glycol régénéré ou de l'alcool méthylique se transformait en sel soluble.

Me rappelant alors combien est tranquille et paisible la combustion de la dynamite, j'ai pensé qu'il n'y aurait nulle difficulté à faire l'analyse des produits explosifs en général, d'après la méthode ordinaire, après les avoir mélangés avec de l'oxyde de cuivre. L'expérience a pleinement confirmé mes prévisions.

On a pesé la quantité du glycol dinitrique à analyser, soit dans un, soit dans deux petits tubes étroits, fermés à un bout; ces tubes ont été remplis, après avoir promené le liquide sur toute la surface de leur paroi interne, d'oxyde cuivrique en fragments très-petits, puis introduits dans le tube à combustion. On opère, pour le reste, comme on le fait ordinairement; le dégagement gazeux est très-régulier.

Cette analyse, ainsi que celles des autres dérivés éthyléniques décrits dans ce travail, sauf le glycol mononitrique, a été faite l'an dernier par mon préparateur, M. Daniel Henninger.

M. Henninger a fait aussi, d'après le même procédé, l'analyse complète de la nitroglycérine, qui, je pense, n'avait pas encore été exécutée; j'en publierai les résultats dans le travail que j'achève sur les dérivés nitriques de la glycérine.

de M. Dumas, 39 centimètres cubes d'azote, sous la pression de 748 millimètres et à la température de 15°,7 centigrades.

III. — 0gr,2790 de produit ont fourni 43 centimètres cubes d'azote sous la pression de 752 millimètres et à la température de 14°,5.

$C^2H^4(AzO^3)^2$.	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
$C_2 = 24$....	15,78	15,25	»	»
$H^4 = 4$....	2,63	3,37	»	»
$Az^2 = 28$....	18,42	»	17,92	18,24
$O^6 = 96$....	»	»	»	»
152				

Glycol chloronitrique $(C^2H^4)Cl(AzO^3)$ *ou chloronitrine éthylénique.* — Ce produit résulte de l'action de l'acide azotique sur le glycol monochlorhydrique $(C^2H^4)(HO)Cl$.

L'acide azotique fumant dissout immédiatement le glycol monochlorhydrique en s'échauffant notablement; par une addition d'acide sulfurique H^2SO^4, le produit se sépare sous forme d'huile surnageante. Il est plus simple d'introduire le glycol monochlorhydrique dans le mélange des acides azotique et sulfurique ([1]); on l'y verse par petites portions, en ayant soin d'agiter après chaque addition et de maintenir le vase dans de l'eau froide.

Le rendement de l'opération est considérable, presque théorique.

La purification du produit est des plus simples : on le lave d'abord avec de l'eau, puis avec une solution de carbonate sodique, et on le dessèche sur du chlorure de calcium. Par une seule distillation, on l'obtient à l'état de pureté.

Le glycol chloronitrique constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée, piquante, rappelant celle de l'éther azotique, d'une saveur douce, sucrée et piquante à la fois.

Sa densité est égale à + 21 à 1,378; il bout sans décomposition sous la pression ordinaire de 149 à 150 degrés (non corrigé).

J'ai déterminé la densité de vapeur de ce corps, à l'aide de l'excellente méthode de M. Hoffmann, dans la vapeur du xylène.

Poids de la substance employée..	0^{gr}, 1335.
Pression barométrique..........	764^{mm}.
Température de la vapeur	135°.
Volume occupé par la vapeur.....	105^{cc},4
Colonne mercurielle soulevée.....	504^{mm}.

d'où il résulte $d = 4,26$; la densité calculée est égale à 4,33.

Le glycol chloronitrique est d'une remarquable stabilité; à la lumière il ne s'altère nullement; le produit que je conserve depuis bientôt deux ans est encore dans le même état de limpidité et de blancheur qu'aussitôt après sa distillation.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le sulfhydrate ammonique en solution alcoolique le réduit rapidement, comme tous les éthers nitriques. La potasse alcoolique le saponifie immédiatement.

Sa vapeur brûle avec intensité et avec une flamme d'un blanc jaunâtre, bordée de vert.

I. — 0^{gr},4776 de ce produit ont fourni, suivant la méthode de M. Carius, 0^{gr},5392 de chlorure d'argent et 0^{gr},0045 d'argent.

II. — 0^{gr},6027 du même produit ont fourni 0^{gr},6726 de chlorure d'argent et 0^{gr},0060 d'argent.

$C^2H^4 - Cl(AzO^3)$.		Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^2 =	24	»	»	»
H^4 =	4	»	»	»
Cl =	35,5	28,28	28,23	27,93
Az =	14	»	»	»
O^3 =	48	»	»	»
	125,5			

Glycol bromonitrique $(C^2H^4)Br(AzO^3)$ *ou bromoni-*

trine éthylénique. — Ce produit s'obtient comme le précédent; dans le mélange des acides azotique et sulfurique, on introduit peu à peu le glycol monobromhydrique, en agitant après chaque addition; l'échauffement est encore assez notable, quoique moindre qu'avec le glycol monochlorhydrique; le produit formé se précipite au fond du liquide acide; pour le purifier, on le soumet au même traitement que le glycol chloronitrique.

Le glycol monobromhydrique se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide azotique fumant; l'eau ne précipite rien de ce liquide.

Les propriétés du glycol bromonitrique sont analogues à celles du glycol chloronitrique; comme celui-ci, il constitue un liquide incolore, mobile, d'une faible odeur éthérée nitrique, d'une saveur douce et piquante; sa densité à +8 degrés est égale à 1,735; il bout sans décomposition à 164 ou 165 degrés, sous la pression de 760 millimètres.

Il est insoluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool et l'éther.

Il s'altère spontanément avec le temps, à la façon d'un grand nombre de composés bromés; il devient noir brunâtre et répand des vapeurs nitreuses.

$0^{gr},5184$ de substance ont fourni : $0^{gr},5674$ de bromure d'argent et $0^{gr},0049$ d'argent.

$(C^2H^4)Br(AzO^6)$.	Calculé pour 100.	Trouvé pour 100.
$C^2 = 24$....	»	»
$H^4 = 4$....	»	»
$Br = 80$....	47,06	47,27
$Az = 14$....	»	»
$O^6 = 48$....	»	»
170		

Glycol acétonitrique $C^2H^4(AzO^6)(C^4H^3O^2)$ ou *acétonitrine éthylénique.* — J'ai obtenu ce produit comme les précédents, à l'aide de la monoacétine éthylénique.

Celle-ci *se dissout* dans le mélange des acides azotique et sulfurique en s'échauffant modérément; versée dans l'eau, cette solution laisse précipiter une partie du produit obtenu, sous forme d'une huile insoluble, plus dense que l'eau; on réussirait sans doute à en séparer une quantité plus notable en introduisant dans le mélange acide du sulfate sodique solide, en fins cristaux. Le produit a été purifié, ainsi qu'il a été précédemment indiqué.

Cette méthode de préparation est peu avantageuse; outre que l'on ne parvient à retirer qu'une partie du composé formé, celui-ci n'est pas pur, ainsi que l'a montré l'analyse. On obtiendrait sans aucun doute un résultat beaucoup meilleur et un produit pur, à l'aide de la réaction du chlorure d'acétyle sur le glycol mononitrique; il suffisait à mon but de constater l'existence de cet éther mixte, correspondant à deux oxacides différents.

Le glycol acétonitrique est un liquide incolore, assez peu épais, mobile, d'une saveur très-douce, insoluble dans l'eau, fort soluble dans les acides étendus; sa densité à + 18 degrés est égale à 1,29. Il brûle avec intensité et avec une flamme blanche, jaune sur les bords.

I. — $0^{gr},3128$ de ce produit ont donné : $0^{gr},3260$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},1354$ d'eau;

II. — $0^{gr},3352$ du même produit, après une nouvelle purification ont donné $0^{gr},3452$ d'anhydride carbonique et $0^{gr},1360$ d'eau.

$C^2H^4(AzO^6)(C^4H^3O^2)$.	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$C^4 = 48$....	32,21	28,42	28,11
$H^7 = 7$....	4,69	4,81	4,50
$Az = 14$....	»	»	»
$O^5 = 80$....	»	»	»
149			

L'acide azotique étant un acide notablement plus énergique que l'acide acétique, une partie de celui-ci aura été chassée, lors de la préparation du produit, et le corps

obtenu et analysé renfermait vraisemblablement du glycol dinitrique dont la teneur en carbone et en hydrogène est notablement moindre. Carbone = 15,78 pour 100; hydrogène, 2,63 pour 100.

Je ferai remarquer en finissant que la *nitro-acétine éthylénique* $AzO^3-CH^2-CH^2-C^2H^3O^2$ est isomère avec le *nitroglycollate d'éthyle* $AzO^3-CH^2-CO-C^2H^5O$, composé que je décrirai ultérieurement dans mon travail sur les éthers nitriques des *acides alcooliques*.

Dérivés propyléniques.

Dinitrine propylénique $C^3H^6(AzO^3)^2$ ou *dinitrate de propylène*. — J'ai obtenu ce produit (1) par l'action directe de l'acide azotique sur l'oxyde de propylène $(C^3H^6)O$(2).

J'ai employé de l'acide azotique fumant, plusieurs fois la quantité théoriquement nécessaire, afin d'assurer une

---

(1) *Voir* ma Notice préliminaire. (*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. IV, p. 602; 1871.

(2) Les *aldéhydes* et les *acétones* peuvent être regardées, de même que les anhydrides ou éthers simples des glycols, comme des monoxydes de radicaux hydrocarburés bivalents de structure spéciale $(C^nH^{2n})O$.

	Aldéhyde.	Acétone.	Oxyde de propylène.
$(C^3H^6)O$.	CH-O | CH^2 | CH^3	CH^3 | CO | CH^3	CH^2 \\ | O CH / | CH^3

Je pouvais croire que ces produits se combineraient aussi avec l'acide azotique, comme l'oxyde de propylène et l'épichlorhydrine $(C^3H^5Cl)O$, en donnant des dinitrines isomères de la dinitrine propylénique

CH^2-AzO^3 | $CH-AzO^3$ | CH^3	$CH \langle {AzO^3 \atop AzO^3}$ | CH^2 | CH^3	CH^3 | $C \langle {AzO^3 \atop AzO^3}$ | CH^3

Il n'en est rien dans la réalité; je ne suis pas parvenu à obtenir de ces

combinaison complète; j'y laisse tomber, goutte à goutte, l'oxyde de propylène : la réaction est fort vive, quoique moins énergique cependant que celle des alcools méthylique et éthylique; l'oxyde se dissout immédiatement dans l'acide, avec bruissement et en dégageant une chaleur notable; aussi est-il nécessaire de bien refroidir à l'aide de la glace et d'agiter continuellement le liquide; j'ai fait cette opération dans des tubes à réaction de large diamètre; l'agitation est plus facile qu'avec des tubes étroits; il ne se dégage aucune vapeur rutilante.

Afin de ne pas s'exposer à perdre le produit par suite d'une réaction trop vive, suivie d'oxydation, il est bon d'opérer dans divers tubes à la fois, et de n'introduire dans chacun qu'une quantité peu considérable d'acide.

Versée dans l'eau froide, cette solution nitrique laisse précipiter, en partie du moins, le produit sous forme d'une huile insoluble; il est préférable, au point de vue du rendement, de le séparer de l'acide azotique par l'addition de l'acide sulfurique; au-dessus du mélange acide, il vient surnager sous forme de couche huileuse. Le rendement de cette opération est considérable et presque théorique.

Je ferai remarquer que, l'acide sulfurique se combinant énergiquement aux éthers des glycols $(C^nH^{2n})O$, on ne

---

sortes d'éthers dinitriques, quoique je l'aie tenté à diverses reprises directement, à l'aide de l'acide azotique et des aldéhydes ou des acétones.

Je ne prétends nullement cependant que ces produits ne puissent être obtenus par voie indirecte.

Il semble que la faculté qu'ont les oxydes des radicaux bivalents $(C^nH^{2n})O$ de se combiner avec les acides en général soit en rapport avec le degré de soudure plus ou moins intime de l'oxygène avec le carbone; cette faculté décroît rapidement, pour disparaître même d'une manière totale, à mesure que l'oxygène est plus étroitement combiné au carbone, c'est-à-dire fixé sur des chaînons hydrocarburés, CH^2, CH ou C, moins riches en hydrogène.

Je me propose de revenir sur les propriétés comparées des divers oxydes $(C^nH^{2n})O$ dans un travail spécial.

peut pas employer, pour obtenir le diazotate de propylène, le mélange préalablement formé des acides azotique et sulfurique.

Le produit a été purifié de la même manière que le glycol dinitrique éthylénique, auquel du reste il est complétement analogue.

Le glycol propylénique dinitrique constitue un liquide moyennement épais, d'une saveur sucrée et piquante, sans odeur sensible, ne se congelant pas par le froid; à — 18 degrés, il est encore liquide, seulement il est devenu plus épais et plus visqueux.

Sa densité à + 5 degrés est égale à 1,335; la densité du glycol propylénique correspondant, à zéro, est égale à 1,051 (Wurtz).

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il brûle avec intensité, comme le glycol éthylénique dinitrique, avec une flamme d'un blanc jaunâtre; il ne détone cependant pas par le choc.

Sous l'action des divers réactifs, il se comporte comme son correspondant éthylénique.

Analyse du glycol propylénique dinitrique.

$0^{gr},2046$ de substance ont donné : 0,1604 d'anhydride carbonique et 0,0712 d'eau.

$0^{gr},5756$ de ce produit ont fourni $78^{cc},1$ d'azote mesurés sur l'eau, à la température de + 6 degrés centigrades, sous la pression de 756 millimètres.

$(C^6H^6)(AzO^6)^2$.	Calculé.	Trouvé.
$C^6 = 36$.....	21,68	21,38
$H^6 = 6$....	3,61	3,86
$Az^2 = 28$.....	16,86	16,44
$O^6 = 96$.....	»	»
166		

Chloronitrine propylénique (C^6H^6)-Cl-(AzO^6). — J'ai

obtenu ce corps dans les mêmes conditions que le glycol chloronitrique $(C^2H^4)Cl(AzO^3)$, par la réaction de l'acide azotosulfurique sur la monochlorhydrine propylénique $(C^3H^6)Cl$-(HO).

Il est en tous points analogue au composé éthylénique correspondant; c'est un liquide incolore, mobile, d'une légère odeur d'éther nitrique, insoluble dans l'eau.

Sa densité à + 12 degrés est égale à 1,28; il bout en subissant une légère décomposition à 157 ou 158 degrés.

$0^{gr},5100$ de ce produit ont fourni : $0^{gr},499$ de chlorure d'argent et $0^{gr},0082$ d'argent, ce qui correspond à 24,70 pour 100 de chlore; la formule en demande 25,44.

Dérivés amyléniques.

L'oxyde d'amylène $(C^5H^{10})O$ et la monochlorhydrine amylénique $(C^5H^{10})Cl(HO)$ se comportent avec l'acide azotique, et son mélange avec l'acide sulfurique, comme les produits correspondants précédemment examinés; seulement les réactions sont moins vives et moins énergiques, ainsi que le constate le faible développement de chaleur qui les accompagne; de plus l'action oxydante de l'acide azotique s'établit plus facilement.

La dinitrine $(C^5H^{10})(AzO^3)^2$ et la chloronitrine

$$(C^5H^{10})Cl(AzO^3)$$

amylénique sont des liquides insolubles dans l'eau, de propriétés analogues à celles des produits de même composition signalés plus haut.

La dinitrine est encore très-combustible, mais ne fait pas explosion par le choc; la chloronitrine n'est pas volatile sans décomposition.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ces produits, que je n'ai pas soumis à l'analyse.

RÉPONSE A UNE NOTE DE M. BERTHELOT SUR LE CALORIMÈTRE A MERCURE [1];

PAR M. P.-A. FAVRE.

Je ne m'arrêterai pas à discuter les critiques de détail produites par M. Berthelot dans sa dernière Note : ces critiques ne sont pas de nature à atteindre la confiance qu'on peut avoir dans l'emploi du calorimètre à mercure, et, d'un autre côté, les explications que j'ai données à ce sujet, dans ma Note précédente, seront, je l'espère, suffisantes pour éclairer les personnes qui voudront sérieusement se rendre compte des conditions dans lesquelles l'appareil fonctionne régulièrement.

Mais, puisqu'on m'en a fourni l'occasion, il est certains points sur lesquels je crois devoir insister, une fois pour toutes, afin d'établir nettement ma situation à l'égard de M. Berthelot et de renseigner exactement les Physiciens qui veulent bien s'intéresser à mes travaux sur l'objet précis de mes recherches et la nature des idées qui m'ont dirigé.

Dans ses leçons sur le rôle de la chaleur, pour la formation des composés organiques, leçons professées au Collége de France et publiées dans la *Revue scientifique des Cours publics*, M. Berthelot, empruntant à J.-T. Silbermann et à moi toutes les données numériques que nous avions publiées, sans qu'il lui ait été nécessaire d'en ajouter une seule qui lui fût personnelle, a longuement développé les idées générales auxquelles nous avions été nécessairement conduits par l'interprétation de ces données. Ces idées se trouvaient implicitement comprises ou même nettement signalées dans notre travail sur la combustion des composés organiques appartenant aux mêmes séries ou à des séries parallèles, ainsi que sur la combustion des composés organiques isomères, etc. ; elles exprimaient les lois de formation de ces

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 529. (Août 1872.)

composés ([1]). Si l'habile professeur s'est trouvé en mesure de donner ces leçons, c'est parce que nous lui avions fourni les nombres nécessaires aux calculs et les idées fondamentales. M. Berthelot aurait pu nous réserver une part plus large dans un enseignement que nos travaux seuls avaient rendu possible.

Dans ces mêmes leçons, M. Berthelot, parlant des composés assez peu nombreux qui, en se décomposant, paraissent dégager de la chaleur, les compare à la généralité des composés présentant le phénomène contraire, sans se rendre compte de la complexité du premier phénomène, malgré l'explication que nous avons donnée ([2]). Il distingue ces deux ordres de phénomènes de signe contraire en établissant deux classes de corps : les corps *endothermes* et les corps *exothermes*, laissant croire ainsi que les éléments constituants d'un composé peuvent dégager de la chaleur au moment même de leur séparation, tandis que le dégagement de chaleur résulte d'un phénomène secondaire qui s'accomplit après cette séparation.

Dans cette étude des corps, appelés plus tard, avec raison, par M. H. Sainte-Claire Deville, corps *explosifs*, M. Berthelot parle si peu des travaux de ceux qui, avant lui, avaient posé et résolu la difficulté en question, qu'il serait bien difficile, pour la plupart des lecteurs de ses leçons, de ne pas croire qu'il a créé des noms pour des phénomènes signalés par lui pour la première fois.

La part accordée par M. Berthelot aux Physiciens qui

([1]) Pour formuler les lois thermiques de la formation des composés organiques, nous n'avions pas jugé qu'il fût encore nécessaire, à cette époque, de faire, pour ces composés, ce que nous avions fait pour les combinaisons salines, c'est-à-dire de rapporter les expériences aux équivalents chimiques. Nous attendions qu'il nous fût possible d'ajouter aux données que nous possédions déjà des données nouvelles, telles que celles qui m'ont été fournies plus tard par l'électrolyse des acides organiques, par exemple. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1085; 1871.)

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 5. (*Décomposition du* protoxyde d'azote.)

lui avaient fourni les éléments de ses leçons était bien faible, et cependant ils se sont abstenus de toute protestation. A cette époque, M. Berthelot parle à peine du calorimètre à eau, qui seul nous avait servi, met en cause le calorimètre à mercure, et critique cet instrument, qu'il ne connaissait pas alors, et que, très-probablement, il ne connaît pas bien encore.

J'ai entrepris le premier des recherches thermiques sur les mélanges explosifs, dans le but d'éclairer la théorie des phénomènes balistiques qui accompagnent la déflagration des poudres à tirer et qui les rendent plus ou moins brisantes ([1]). Dans ce but, j'ai fait plusieurs déterminations relatives à la formation des composés oxygénés tant du chlore que de l'azote, par exemple.

Les nombres obtenus m'ont suffi pour établir les conséquences que j'avais en vue, et celles-ci n'ont point été contestées; mais je me suis bien gardé de demander aux nombres obtenus à l'aide du premier calorimètre à mercure, dont j'ai signalé les imperfections, plus qu'ils ne pouvaient me donner. Cependant, en restant dans les limites d'approximation permises, j'ai établi les principes de la théorie thermodynamique des corps explosifs.

S'agissait-il de tirer de ces nombres d'autres conséquences exigeant une plus grande précision? Il fallait alors reprendre les expériences ou contrôler leur degré d'exactitude. M. Berthelot, après avoir critiqué mes travaux et condamné mes appareils, adopte, au contraire, sans discussion et sans contrôle, des nombres obtenus dans les conditions les plus défavorables. Il en fait le point de départ de calculs défectueux, dont les résultats ont été attaqués par M. Thomsen ([2]), trop vivement, j'en conviens; mais comment serais-je responsable de cet incident?

La situation demeure celle-ci : Parmi les expérimenta-

([1]) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXIV, p. 241 et 412; 1853.

([2]) *Comptes rendus de la Société chimique allemande*, n° 5, p. 181. Berlin, 25 mars *1872*.

teurs, les uns se servent du calorimètre à mercure et s'en félicitent, les autres le condamnent sans le connaître et refusent également de s'en servir et de l'étudier.

Il y a plus de trente ans, bien longtemps avant que M. Berthelot et M. Thomsen se fussent occupés de recherches thermiques, j'ai pensé qu'il me serait peut-être possible d'élargir et de faciliter les voies dans une direction encore peu explorée, en y traçant quelques sentiers nouveaux ; en conséquence, je me suis attaché, non à déterminer des données numériques que d'autres interpréteraient plus tard, mais à chercher les éléments qui m'étaient seuls nécessaires pour vérifier la valeur de certaines idées générales qu'il s'agissait d'éprouver. Si, parmi les milliers de nombres que j'ai obtenus à l'aide de méthodes très-variées, et par des moyens souvent indirects, il s'en trouve quelques-uns qui n'offrent pas toute l'exactitude désirable, si même, au milieu de ces questions obscures, il m'est échappé quelques erreurs de raisonnement ou quelques fautes de calculs, j'espère que les conséquences générales de mes travaux n'en seront pas moins exactes et utiles, n'ayant demandé aux nombres que j'obtenais rien de plus que ce qu'ils pouvaient réellement me donner. Il ne faut donc pas me rendre injustement responsable de l'emploi peu rationnel que d'autres peuvent avoir fait de ces nombres.

SUR LA PRÉPARATION DES ALCOOLS GRAS EN PARTANT DES PREMIERS TERMES DE LA SÉRIE;

PAR M. E. LINNEMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Synthèse de l'acide butyrique normal ; par MM. E. Linnemann et V. de Zotta.

L'acide butyrique de fermentation est, comme on sait, l'acide butyrique normal CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H. Les au-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 175 (nouv. sér., *t. LXXXV*) ; février et mars 1872.

teurs l'ont obtenu en décomposant, par la potasse, le cyanure de propyle qui a été préparé par l'action de l'iodure de propyle sur une solution alcoolique de cyanure de potassium.

L'acide butyrique ainsi obtenu offre tous les caractères de l'acide butyrique de fermentation. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions. La solution aqueuse très-concentrée est optiquement inactive. La densité de l'acide pur à + 14 degrés est = 0,9601. Cet acide se solidifie facilement dans un mélange réfrigérant. Il bout à 162°,63 (corrigé). Le point d'ébullition de l'acide de fermentation a été trouvé = 162°,32 (corrigé). Sa densité à + 14 degrés est = 0,9580.

Le *butyrate d'éthyle* possède à + 18 degrés la densité 0,8953 et le point d'ébullition 121°,05.

Synthèse de l'alcool butylique normal.

L'alcool butylique normal CH^3-CH^2-CH^2-CH^2.OH (1) a été préparé par réduction de l'anhydride butyrique, selon le procédé déjà décrit dans ces Annales (2).

Le meilleur moyen d'obtenir cet anhydride consiste, d'après l'auteur, à faire réagir le chlorure de butyryle sur l'acide butyrique; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'anhydride butyrique, qui passe à la distillation entre 191 et 193 degrés. Pour le réduire par l'amalgame de sodium, on opère comme pour la réduction de l'anhydride propionique (t. XVII, p. 434). Il est bon de mélanger l'anhydride butyrique avec environ trois fois son poids d'acide butyrique. Si l'on opère sur un tel mélange, 100 grammes d'anhydride donnent environ 8 grammes d'al-

---

(1) L'alcool butylique de fermentation est l'isopropylcarbinol

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 434.

cool butylique brut. Déshydraté et purifié, cet alcool passe entre 114 et 116 degrés et présente à + 15 degrés la densité 0,8112. A — 17 degrés, l'alcool butylique normal est un liquide épais. 1 centimètre cube de cet alcool dissout à + 15 degrés 0^{cc},3 d'eau et se dissout dans 11 centimètres cubes d'eau.

Ces données concernent l'alcool butylique normal directement obtenu. On trouvera plus loin celles qui sont relatives à un produit plus pur, qui a été obtenu au moyen du benzoate de butyle.

Un second procédé employé pour la synthèse de l'alcool butylique normal n'est, à vrai dire, qu'une modification du premier. Il consiste à réduire par l'amalgame de sodium un mélange de chlorure de butyryle et d'acide butyrique.

Enfin un troisième procédé consiste à convertir l'acide butyrique en aldéhyde butyrique et à hydrogéner cette dernière.

On opère comme on l'a indiqué (t. XXVI, p. 565) pour effectuer la synthèse de l'alcool propylique par la même série de réactions.

Mais ici l'alcool butylique normal n'est pas le seul produit de la réaction. Il paraît être mélangé avec une certaine quantité de ses isomères : l'alcool butylique de fermentation et le triméthylcarbinol de M. Boutlerow. Du moins, l'alcool brut passant entre 80 et 100 degrés ayant été converti en iodures, on a pu séparer du mélange l'iodure du triméthylcarbinol $(CH^3)^3CI$, bouillant entre 97 et 99 degrés, l'iodure de butyle de fermentation passant entre 115 et 123 degrés, et enfin l'iodure de butyle normal passant entre 127°,9 et 129°,1.

Combinaisons butyliques normales.

Alcool butylique normal. — Obtenu en chauffant le benzoate de butyle pendant six heures au bain-marie, avec 1 partie d'eau et 3 parties d'hydrate de potasse solide.

Liquide incolore, un peu épais, fortement réfringent,

doué d'une odeur alcoolique prononcée, à laquelle succède l'odeur des huiles de marc. 1 volume d'alcool butylique normal dissout à 22 degrés 0^{vol}, 15 d'eau et se dissout à la même température dans 12 volumes d'eau. Il ne se solidifie pas à — 22 degrés. Il est optiquement inactif. Point d'ébullition corrigé, 116°,88. Densité à + 22 degrés, 0,8135.

Benzoate de butyle normal. — On le prépare en chauffant l'iodure de butyle pendant cinq heures de 130 à 140 degrés, avec un léger excès de benzoate d'argent.

Liquide incolore, épais, presque inodore, insoluble dans l'eau. Densité, 1.000 à 20 degrés. Point d'ébullition corrigé, 247°,32.

Acétate de butyle normal. — On chauffe l'iodure de butyle (1 molécule) avec de l'acétate d'argent (2 molécules), pendant trois heures, au bain-marie. On distille l'éther formé avec de l'eau; on le lave à l'eau et au carbonate de potasse; on le déshydrate sur le carbonate de potasse sec, on le distille, on le déshydrate finalement sur l'acide phosphorique anhydre et on le distille de nouveau.

Liquide incolore, mobile, doué d'une odeur analogue à celle de l'acétate d'éthyle, assez volatil, se dissolvant dans 90 fois son poids d'eau. Densité à + 23 degrés = 0,8768. Point d'ébullition corrigé, 124°,36.

Propionate de butyle normal. — Préparé comme le précédent. Liquide incolore, doué d'une odeur très-agréable. Densité à + 15 degrés, 0,8828. Point d'ébullition corrigé, 145°,99.

Butyrate de butyle normal. — On chauffe 1 partie d'iodure de butyle avec 2 parties de butyrate d'argent, pendant deux heures, au bain-marie, et l'on sépare l'éther formé en distillant le tout avec de l'eau. On purifie le produit obtenu comme à l'ordinaire et l'on achève de le déshydrater en le distillant finalement sur l'anhydride phosphorique.

Liquide un peu épais, brûlant facilement avec une flamme éclairante un peu fuligineuse, doué d'une odeur qui rappelle celle du butyrate d'éthyle. Insoluble dans

l'eau. Densité à + 12 degrés, 0,8760. Point d'ébullition corrigé, 164°,77.

Iodure de butyle normal. — Liquide d'abord incolore, mais se colorant bientôt en jaune et ne distillant pas entièrement sans altération. Densité à + 18 degrés, 1,5804. Point d'ébullition corrigé, 129°,82.

Chlorure de butyle normal. — Liquide incolore, fortement réfringent, entièrement insoluble dans l'eau, brûlant facilement avec une flamme bordée de vert. Densité à + 14 degrés = 0,8972. Point d'ébullition corrigé, 77°,96.

Préparé par l'action de l'iodure de butyle sur le sublimé corrosif, selon la méthode de M. Oppenheim. On chauffe 1 partie d'iodure de butyle, pendant deux heures, de 120 à 130 degrés, dans des tubes scellés, avec 3 parties de sublimé. On distille, on lave, on déshydrate par l'acide phosphorique anhydre.

Bromure de butyle normal. — On le prépare en ajoutant à 1 volume d'alcool butylique normal 10 volumes d'acide bromhydrique étendu et saturant ce mélange complétement à + 15 degrés avec du gaz bromhydrique. On chauffe ensuite le tout, dans des tubes scellés, pendant dix heures, à 120 degrés. On sépare et on purifie le bromure par les procédés connus.

Un second procédé, moins avantageux, consiste à chauffer, pendant cinq heures, de 120 à 130 degrés, 12 grammes d'iodure de butyle avec 20 grammes de bromure cuivrique, 9 grammes de bromure cuivreux et 10 centimètres cubes d'eau.

Liquide incolore mobile. Densité à + 20 degrés = 1,2990. Point d'ébullition corrigé, 99°,88.

Bromure de butyle monobromé. — On l'a préparé en chauffant du bromure de butyle normal avec du brome. On chauffe dans chaque opération 8 grammes de bromure avec 9 grammes de brome, à 150 degrés. On purifie le produit par distillation fractionnée. C'est un liquide incolore, dense, doué d'une odeur nullement irritante, analogue à

celle du bromure de propylène. Point d'ébullition, 166 à 167 degrés. Ce corps paraît être identique avec le bromure d'éthylevinyle, de M. Wurtz : ce dernier bromure bout à 166 degrés.

L'auteur ajoute que le butylène normal, qui se forme par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de butyle normal, est probablement identique avec l'éthyle-vinyle

$$\underbrace{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2I}_{\text{Iodure de butyle.}} - HI = \underbrace{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2}_{\text{Butylène normal (éthyle-vinyle).}}$$

En fixant du brome, ce butylène normal forme le bromure de butylène normal $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$, identique avec le bromure d'éthyle-vinyle et avec le bromure de butyle bromé. L'auteur admet que des quatre alcools butyliques que l'on connaît (alcool butylique de fermentation, alcool butylique normal, hydrate de butylène, triméthylcarbinol), il ne dérive que trois butylènes isomériques, savoir :

1° L'α-butylène ou butylène normal $CH^3\text{–}CH^2\text{–}CH{=}CH^2$, identique avec l'éthyle-vinyle;

2° Le β-butylène $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$ dérivé de l'hydrate de butylène, bouillant à + 1 degré et formant avec le brome un bromure qui bout à 158 degrés.

Ce butylène serait identique avec le méthyle-allyle de M. Wurtz [1];

3° Le γ-butylène ou isobutylène $\begin{matrix} CH^3\text{-}C{=}CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$, bouil-

---

([1]) L'auteur, supposant que l'iodure d'allyle offre la constitution $CH^3\text{-}CH{=}CHI$, propose, pour le méthyle-allyle, la formule $CH^3\text{-}CH = CH\text{-}CH^3$. Nous ferons remarquer que, l'alcool allylique étant alcool primaire, son iodure doit renfermer $CH^2{=}CH\text{-}CH^2I$. D'après cela, la formule probable du méthyle-allyle serait $CH^2 = CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$, c'est-à-dire la même que celle de l'éthyle-vinyle ou du butylène normal; et pourtant le méthyle-allyle donne un bromure bouillant de 156 à 159 degrés et différent du bromure d'éthyle-vinyle, qui bout à 166 degrés. Il y a là sans doute un cas de transposition d'atomes d'hydrogène au moment de la formation du méthyle-allyle par l'action du zinc-méthyle sur l'iodure d'allyle. A. W.

lant à — 6 degrés, provenant de la déshydratation de l'alcool butylique de fermentation et du triméthylcarbinol, et dont le bromure bout à 149 degrés.

Transformation de l'alcool butylique normal en hydrate de butylène ou éthylméthylcarbinol (1).

D'après les idées qui viennent d'être développées sur la constitution des butylènes, on explique aisément le fait de la formation de l'iodhydrate de butylène par l'action de l'acide iodhydrique sur le butylène normal, fait observé par M. Saytzeff :

$$CH^3-CH^2-CH=CH^2+HI=CH^3-CH^2-CHI-CH^3.$$

Avec cet iodhydrate, on passe facilement à l'hydrate correspondant $CH^3-CH^2-CH(OH)-CH^3$ (hydrate de butylène).

Un autre procédé, qui permet de convertir l'alcool butylique normal en hydrate de butylène, consiste à chauffer le bromure de butyle bromé avec de l'eau à 150 degrés. Il se forme une acétone $CH^3-CH^2-CO-CH^3$, que l'action de l'hydrogène naissant convertirait sans doute en éthylméthylcarbinol ou hydrate de butylène

$$CH^3-CH^2-CH(OH)-CH^3.$$

Transformation de l'alcool butylique normal en alcool butylique de fermentation; par MM. E. Linnemann et V. de Zotta.

Cette transformation a été effectuée par un procédé analogue à celui qui a promis de convertir la propylamine normale en alcool isopropylique (t. XXVI, p. 569). On a préparé la butylamine normale, laquelle, décomposée par l'acide nitreux, a fourni l'alcool butylique de fermentation. La butylamine normale a été préparée par hydrogénation du butyronitrile. Ce dernier a été obtenu par distillation

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 1 (nouvelle série, t. LXXXVI); avril 1872.

du butyrate d'ammoniaque avec le chlorure de zinc. Il bout de 115 à 117 degrés, sous la pression de $0^m,744$.

L'hydrogénation du butyronitrile est une opération difficile. On l'effectue en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique à une solution alcoolique de butyronitrile et en faisant tomber le mélange sur du zinc. Quand l'acide est neutralisé par le zinc, on distille le tout, et l'on soumet le produit de la distillation à une nouvelle hydrogénation. On répète cette opération une vingtaine de fois. Les solutions salines sont concentrées de telle sorte que la plus grande partie du sulfate de zinc cristallise. L'eau mère est additionnée d'un excès de potasse, et le tout est agité avec de l'éther. La solution éthérée, neutralisée par l'acide chlorhydrique, fournit un mélange de chlorhydrate de butylamine et de sel ammoniac dont on extrait le premier sel à l'aide de l'alcool absolu.

La butylamine normale est un liquide incolore, très-volatil, mobile, doué d'une odeur ammoniacale forte, d'une densité de 0,7401 à + 20 degrés. Il bout de 76 à 77 degrés. Par l'ébullition du nitrite de butylamine on a obtenu de l'alcool butylique de fermentation. Le nitrite est préparé par double décomposition avec le chlorhydrate de butylamine et le nitrite d'argent. On filtre, on distille, on sépare de nouveau par le filtre l'excès de nitrite d'argent, qui se dépose pendant la distillation, et l'on distille le liquide filtré, par portions, jusqu'à siccité. Du produit de la distillation, on sépare l'alcool butylique de fermentation. Ce dernier a passé entre 105 et 110 degrés. Son iodure a passé entre 119 et 121 degrés.

Réduction de l'acide isobutyrique en alcool butylique de fermentation.

L'acide isobutyrique aurait pu être préparé avec le cyanure d'isopropyle, selon la méthode bien connue qui avait été employée pour préparer l'acide butyrique avec le cyanure de propyle. L'auteur a cru pouvoir l'obtenir d'une

manière plus commode en oxydant l'alcool butylique de fermentation, qu'il nomme isobutylique ([1]).

Pour oxyder cet alcool, il l'a chauffé en vase clos pendant sept à huit heures au bain-marie avec une solution d'acide chromique à 5 pour 100, à laquelle il ajoute 6gr,88 d'acide sulfurique pour 100 centimètres cubes. L'acide formé a été séparé par distillation; le liquide distillé a été neutralisé par la chaux, et le sel de chaux a été décomposé par le gaz chlorhydrique sec. L'acide isobutyrique brut ainsi obtenu a été purifié par distillation fractionnée. Point d'ébullition corrigé, 154°,11. Densité à + 20 degrés 0,9503. Il exige pour se dissoudre 5 parties d'eau. Son sel de chaux se distingue du butyrate de chaux normal par sa solubilité dans l'eau bouillante. Il cristallise en aiguilles, qui s'effleurissent au-dessus de l'acide sulfurique. A + 18 degrés, il se dissout dans 5 parties d'eau. Séché à 100 degrés, il renferme

$$3(C^4H^7\acute{C}aO^2) + H^2O.$$

Préparation de l'aldéhyde isobutyrique. Sa transformation en alcool butylique de fermentation. — Il a été préparé par distillation de l'isobutyrate de chaux (1 équivalent) avec le formiate de chaux ($1\frac{1}{2}$ équivalent). L'aldéhyde isobutyrique est un liquide incolore, mobile, doué d'une forte odeur aldéhydique. Son point d'ébullition est situé entre 60 et 62 degrés. Densité à + 20 degrés = 0,803.

([1]) Selon nous, il conviendrait de réserver la dénomination d'*isoalcools* aux alcools secondaires et tertiaires isomériques avec les alcools primaires correspondants. Or l'alcool butylique de fermentation est un alcool primaire. Pourquoi ne pas lui laisser le nom qu'il a porté jusqu'ici, et pourquoi ne pas désigner les composés de l'alcool butylique normal en faisant suivre leurs noms de l'épithète *normal*, comme l'auteur l'a d'ailleurs fait dans son Mémoire. Changer sans nécessité un nom usité et appliqué à un corps qui est entre les mains de tout le monde est un procédé regrettable et de nature à augmenter les embarras d'une synonymie déjà écrasante. Faudra-t-il donc ôter à l'alcool amylique le nom qu'il a porté jusqu'ici, pour le nommer isoamylique, sous prétexte que ce n'est pas l'alcool normal? A mon avis, ce serait peu légitime. A. W.

Il forme avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisable, d'où la potasse sépare l'aldéhyde sans altération.

Pour convertir l'aldéhyde isobutyrique en alcool, on l'a soumise à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé par l'amalgame de sodium à 5 pour 100.

L'identité de cet alcool avec l'alcool butylique de fermentation a été constatée par la détermination de ses propriétés physiques (densité à $19^{\circ} = 0{,}8025$) et par celles de son iodure. (Densité à $+22^{\circ} = 1{,}592$. Point d'ébullition, 118-119 degrés).

Transformation de l'alcool butylique de fermentation en triméthylcarbinol.

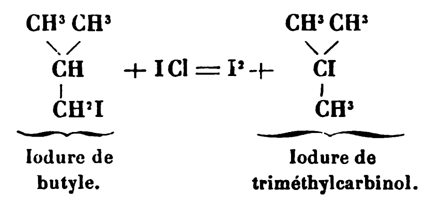
1. Lorsqu'on chauffe l'iodure de butyle avec l'acétate d'argent sec, il se forme, ainsi que M. Wurtz l'a démontré, de l'acétate de butyle. L'auteur a confirmé ce fait. Mais lorsqu'on fait réagir le même iodure sur l'acétate d'argent en présence de l'acide acétique glacial, les choses se passent autrement : il se forme des acétates qui donnent par la saponification un alcool brut dont la plus grande partie passe à la distillation de 80 à 90 degrés, la moitié environ passant de 80 à 85 degrés. Cette dernière portion est du triméthylcarbinol; elle possède l'odeur caractéristique de ce corps et, comme lui, se prend en masse dans un mélange réfrigérant.

2. Un procédé plus avantageux pour convertir l'alcool butylique de fermentation en triméthylcarbinol consiste à décomposer l'iodure de butyle par l'oxyde d'argent ou l'oxyde de mercure, en présence de l'acide acétique glacial. Il se forme un mélange de triméthylcarbinol et d'acétate de triméthylcarbinol, en même temps que du butylène est mis en liberté. En distillant le tout avec de l'eau, on obtient le triméthylcarbinol et son acétate. Pour séparer ce dernier, on chauffe avec de la potasse. Le triméthylcarbinol brut ainsi obtenu est assez pur pour se prendre en masse dans un mélange réfrigérant.

D'après l'auteur, ce procédé est très-avantageux pour la préparation du triméthylcarbinol.

3. Lorsqu'on fait réagir le protochlorure d'iode sur l'iodure de butyle, on convertit ce dernier en chlorure de triméthylcarbinol. On opère comme on fait pour transformer l'iodure de propyle en chlorure de propyle (t. XXVI, p. 568).

Il y a dans cette réaction une curieuse transposition d'atomes. Les formules suivantes la feront comprendre.



4. Lorsqu'on chauffe l'iodure de butyle (50 grammes) avec du cyanate d'argent sec (42 grammes), on obtient une combinaison de cyanate de butyle et d'iodure d'argent, laquelle, décomposée par la potasse en poudre, dans des tubes à combustion, fournit une ammoniaque composée qui n'est pas la butylamine de M. Wurtz, mais bien l'ammoniaque correspondant au triméthylcarbinol, c'est-à-dire la *triméthylcarbinolamine*.

Cette base est un liquide incolore mobile, très-volatil, doué d'une forte odeur ammoniacale, soluble en toutes proportions dans l'eau et brûlant facilement avec une flamme éclairante. Elle bout de 45 à 46 degrés, sous la pression de 740 millimètres. Densité à $+15^{\circ} = 0,6987$.

Son chlorhydrate se présente sous forme d'une masse cristalline formée par des tables microscopiques à quatre pans. Il devient humide à l'air, mais sans tomber en déliquescence. 1 partie de ce sel se dissout à 15 degrés dans 1,7 partie d'eau. Les solutions aqueuse et alcoolique bouillantes laissent déposer, par le refroidissement, une partie du sel sous forme d'une poudre cristalline fine. Le

nitrite de triméthylcarbinolamine, en se décomposant par l'ébullition, ne fournit que du triméthylcarbinol.

5. La butylamine (que l'auteur nomme *isobutylamine*) donne pareillement du triméthylcarbinol, lorsqu'on fait bouillir son nitrite. L'auteur l'a obtenue, comme M. Wurtz, par la décomposition du cyanate de butyle, qui a été préparé par distillation d'un mélange de butylsulfate et de cyanate de potassium. Il la décrit comme un liquide incolore doué d'une forte odeur ammoniacale, présentant à + 15 degrés une densité de 0,7357, bouillant vers 67°,5 à la pression normale. Son chlorhydrate reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse blanche, cristalline, déliquescente et tellement soluble dans l'alcool qu'il ne cristallise pas par le refroidissement. 1 partie de ce sel se dissout dans 0,73 parties d'eau. Il fond à 160 degrés.

6. Le *triméthylcarbinol* (*voir* p. 281) parfaitement pur est un liquide incolore, un peu épais, doué d'une odeur particulière, soluble dans l'eau en toutes proportions, brûlant avec une flamme fuligineuse. Densité = 0,7792 à + 37 degrés. Point d'ébullition corrigé, 82°,94.

Au-dessous de + 20 degrés, il se prend facilement en masse. Le corps solide fond entre 23 et 24 degrés dans des tubes capillaires. Pour déshydrater le triméthylcarbinol, l'auteur recommande l'emploi de la baryte caustique, avec laquelle on fait bouillir pendant quelques heures le liquide dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, pour le distiller ensuite.

Transformation du triméthylcarbinol en alcool butylique de fermentation, par MM. E. Linnemann et V. de Zotta.

L'auteur a réussi à transformer le triméthylcarbinol en alcool butylique en se fondant sur une observation de M. Boutlerow, concernant l'identité du butylène obtenu par déshydratation de l'alcool butylique de fermentation avec celui obtenu par déshydratation du triméthylcarbinol.

La constitution de ce butylène est exprimée par la formule

$$\begin{array}{c} CH^3CH^3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ CH^2. \end{array}$$

Son bromure est

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ CH^2Br, \end{array}$$

formule qui exprime aussi la constitution du bromure de butyle bromé. Ce dernier s'obtient par l'action du brome sur l'iodure de butyle.

Lorsqu'on chauffe ce dibromure pendant vingt-quatre heures avec dix à vingt fois son volume d'eau, il se convertit en acide bromhydrique et en aldéhyde isobutyrique (aldéhyde correspondant à l'acide isobutyrique et à l'alcool butylique de fermentation)

$$\begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ CH^2Br \end{array} + H^2O = 2BrH + \underbrace{\begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}}_{\text{Aldéhyde isobutyrique.}}$$

Traitée par l'amalgame de sodium et l'eau, cette aldéhyde isobutyrique se convertit en alcool butylique de fermentation (p. 276). En conséquence, on peut passer du triméthylcarbinol à l'alcool butylique, en transformant le premier de ces corps successivement en butylène, bromure de butylène, aldéhyde isobutyrique, alcool butylique.

SUR LE TRIMÉTHYLCARBINOL;

PAR M. BOUTLEROW.

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

En faisant réagir le gaz phosgène sur le zinc-méthyle, M. Boutlerow ([1]) a obtenu en 1863, indépendamment d'une petite quantité d'un composé acétique (chlorure d'acétyle), un produit neutre qui présentait la composition et la densité de l'alcool butylique.

$$\underbrace{2(COCl^2)}_{\text{Phosgène.}} + \underbrace{(CH^3)^2Zn}_{\text{Zinc-méthyle.}} = ZnCl^2 + \underbrace{2(CH^3.COCl)}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}.$$

L'année suivante ([2]), le même chimiste a étudié l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle. La réaction est très-énergique, et il se forme un liquide visqueux d'un brun rougeâtre, lequel, ayant été traité par l'eau, a fourni, par la distillation, de l'acétone, selon la réaction autrefois découverte par M. Freund. Mais en modifiant les conditions de l'expérience, de telle sorte que le chlorure d'acétyle puisse agir lentement sur le zinc-méthyle, les deux corps étant abandonnés ensemble pendant quelques jours dans un appareil particulier, l'auteur a observé la formation de cristaux, formés par l'union de 1 molécule de chlorure d'acétyle et de 2 molécules de zinc-méthyle.

M. Boutlerow admet dans les cristaux dont il s'agit l'existence de deux composés qui seraient unis entre eux et qui se formeraient en vertu de l'équation suivante :

$$\underbrace{CH^3.COCl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{(CH^3)^2Zn}_{\text{Zinc-méthyle.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^9 \\ (CH^3Zn)' \end{matrix}\right\} O + (CH^3.Zn)'Cl.}_{\text{Cristaux formés dans la réaction.}}$$

Lorsqu'on les traite par l'eau, ces cristaux se dédoublent avec dégagement de gaz des marais et formation d'*alcool*

([1]) *Bulletin de la Société chimique*, 1863; p. 589.

([2]) *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. II, p. 109; 1864.

pseudobutylique, de chlorure et d'hydrate de zinc

$$2\left[\begin{matrix} C^4H^9 \\ (CH^3Zn)' \end{matrix}\right\} O + (CH^3Zn)'Cl\Big] + 6H^2O$$
$$= 2(C^4H^9.OH) + CH^4 + 3ZnH^2O^2 + ZnCl^2.$$

M. Boutlerow a exprimé la composition de l'alcool ainsi obtenu par la formule $C \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \\ \\ H \end{matrix} \Big\} O$, qui représente de l'alcool méthylique -triméthylé. La formule et le nom ont été modifiés plus tard. L'alcool a reçu le nom de *triméthyl-carbinol,* et sa constitution a été exprimée plus clairement par la formule $CH^3-\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}.OH$, qui exprime qu'un seul atome de carbone est en rapport avec 3 groupes méthyliques et 1 groupe oxhydryle, ces 4 groupes saturant les 4 atomicités de l'atome de carbone.

Plus tard, après avoir constaté que le propylène obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle est identique avec celui que l'on obtient en décomposant les vapeurs d'alcool amylique par la chaleur, l'un et l'autre donnant de l'iodure d'isopropyle, en se combinant avec l'acide iodhydrique, M. Boutlerow a observé que le butylène, préparé avec l'alcool amylique, donne, lorsqu'on le traite par l'acide iodhydrique, un iodhydrate identique avec l'iodure de pseudobutyle, c'est-à-dire l'iodure du triméthylcarbinol. Il a exprimé par les formules suivantes la composition de ce butylène et de l'iodure qui en dérive

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2 \\ CH^2\end{matrix}\right. = CH^3-\underset{\displaystyle CH^2}{\underset{\|}{C}}-CH^3}_{\text{Butylène de l'alcool butylique.}} \qquad \underbrace{CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CI}}-CH^3}_{\text{Iodure de pseudobutyle.}}$$

L'action de l'acide iodhydrique sur le butylène provenant de la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur ou

sur le butylène de l'alcool butylique, identique avec le précédent, lui paraissait constituer le procédé de préparation le plus convenable de l'alcool pseudobutylique (alcool butylique tertiaire, triméthylcarbinol). Depuis, M. Linnemann a indiqué un procédé assez voisin du précédent, qui paraît encore plus avantageux et qui est fondé sur la transformation de l'alcool butylique de fermentation en triméthylcarbinol ([1]).

Telles sont quelques-unes des données historiques concernant la découverte de ce dernier corps, dont nous allons maintenant indiquer les propriétés d'après le dernier Mémoire de M. Boutlerow ([2]).

Propriétés du triméthylcarbinol. — Le triméthylcarbinol pur et anhydre est solide et cristallin à la température ordinaire.

Il forme généralement une masse blanche cassante, composée de cristaux aciculaires; son aspect est voisin de celui du phénol pur. En laissant refroidir lentement une quantité considérable de triméthylcarbinol, on obtient souvent de grands cristaux transparents, qui sont des prismes ou des tablettes du système rhombique. Ces tablettes possèdent une double réfraction assez énergique et paraissent avoir deux axes optiques. Les grands cristaux du triméthylcarbinol ont quelquefois plus de 1 centimètre de longueur et sont d'une transparence parfaite. Ces cristaux sont ordinairement des prismes hexagonaux raccourcis, tronqués par la base. Les faces du prisme hexagonal forment des angles de 120 degrés entre elles et de 90 degrés avec la base. Ces données auraient pu faire supposer que les cristaux appartiennent au système hexagonal, mais leurs propriétés optiques sont en contradiction complète avec une pareille supposition. En étudiant ces cristaux à la lumière polarisée, M. Pousirewsky a trouvé qu'ils possèdent deux axes

---

([1]) *Voyez* p. 277.

([2]) *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. VIII; avril 1871.

optiques. Le plan de ces axes est parallèle à la base, et la bissectrice aiguë négative est normale à l'une des faces du prisme hexagonal. Celui-ci n'est autre chose que le prisme rhombique de 120 degrés (ou environ) combiné au brachypinakoïde et à la base. Le plan des axes optiques est parallèle à la base, et la bissectrice aiguë est normale au plan du brachypinakoïde.

Les cristaux du triméthylcarbinol bien formés sont assez rares, mais ce corps possède néanmoins une très-grande tendance à cristalliser : en laissant refroidir une centaine de grammes de substance fondue et en l'agitant souvent, on voit se former dans le liquide, pendant l'agitation même, des aiguilles de la longueur d'environ 1 centimètre; deux ou trois gouttes de triméthylcarbinol pur, abandonnées à la température ordinaire, dans un flacon bouché, se déposent bientôt sur les parois sous forme d'aiguilles longues de plusieurs centimètres.

Le triméthylcarbinol fond et se solidifie à la température de + 25 à 25°,5. Fondu dans un flacon fermé hermétiquement, il demeure en surfusion, mais l'agitation le fait cristalliser immédiatement. L'addition d'une quantité insignifiante d'eau suffit pour abaisser sensiblement le point de fusion, et si l'on ajoute au triméthylcarbinol sec un dixième de son poids d'eau, il demeure liquide à zéro et ne se solidifie que dans un mélange réfrigérant. Ce corps retient énergiquement les dernières traces d'eau et paraît absorber rapidement l'humidité de l'air. Exposés à l'air libre, ses cristaux se solidifient immédiatement à la température ordinaire.

Il bout à 82°,5 sous la pression de 750 millimètres. Il se volatilise à la température ordinaire, même quand il est à l'état solide. Sa densité à + 30 degrés a été trouvée de 0,7788. Son coefficient de dilatation entre 30 et 50 degrés est 0,0136.

Le triméthylcarbinol forme avec l'eau une combinaison définie $2C^4H^{10}O + H^2O$ analogue à celle que M. Erlen-*meyer* a observée avec l'alcool isopropylique. Cet hy-

drate bout d'une manière constante à + 80 degrés. Il reste liquide à zéro, mais se prend, dans un mélange réfrigérant, en une masse d'aiguilles fines et soyeuses. Sa densité est de 0°, 8276 à zéro. Son coefficient de dilatation entre zéro et 30 degrés est = 0,00108. Une contraction sensible a lieu lorsque le triméthylcarbinol est mélangé avec de l'eau; elle est la plus forte pour un mélange de 1 molécule de triméthylcarbinol et de 1 molécule d'eau.

Pour déshydrater complétement le triméthylcarbinol, M. Boutlerow a opéré de la manière suivante :

300 à 400 grammes de ce corps préparés au moyen de l'alcool butylique de fermentation ont été desséchés sur le carbonate de potasse et refroidis. Dès que la moitié a été solidifiée, on a séparé le reste par décantation; on a fondu la partie solidifiée et on l'a laissée en contact avec la baryte anhydre. Après une digestion prolongée pendant plusieurs jours, une partie étant demeurée liquide à la température de 17 à 18 degrés, on a décanté et on a laissé le reste sur la baryte. C'est cette dernière portion du triméthylcarbinol qui a servi aux expériences de M. Boutlerow.

Dans un Mémoire plus récent (1) ce chimiste a étudié les produits d'oxydation du triméthylcarbinol. Il croit pouvoir admettre que les alcools tertiaires s'oxydent à l'instar des acétones, de telle sorte qu'un des trois radicaux alcooliques qu'ils renferment demeure uni à l'atome de carbone combiné avec l'oxhydryle, de manière à former un acide $C^nH^{2n}O^2$, tandis que les deux autres radicaux alcooliques se transforment, chacun de son côté, en un acide de la même série. Toutefois le premier terme de cette série, l'acide formique, étant très-oxydable, la plus grande partie peut se transformer dans les réactions en acide carbonique, comme on le remarque dans l'oxydation de l'acétone ordinaire.

Le triméthylcarbinol ne paraît pas se conformer à cette

(1) *Mémoires de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg*, nouvelle série, t. XVII, n° 9; octobre 1871.

loi d'oxydation des alcools tertiaires. Il donne non-seulement de l'acide acétique et de l'acide formique, mais encore une petite quantité d'un acide supérieur, que l'auteur a d'abord cru être de l'acide propionique, mais qu'il a reconnu depuis pour de l'acide isobutyrique. La formation de cet acide s'explique par suite de la transformation facile du triméthylcarbinol en alcool butylique de fermentation (Linnemann, p. 279). En outre, l'oxydation du triméthylcarbinol donne naissance à une certaine quantité d'acétone.

SUR LE TRIÉTHYLCARBINOL;

Par M. A. NAHAPETIAN [1].
(Extrait par M. Ad. Wurtz.)

Ce corps a été obtenu par l'action du chlorure de propionyle sur le zinc-éthyle, selon la méthode indiquée par M. Boutlerow pour la préparation des alcools tertiaires (p. 281).

Lorsqu'on abandonne à lui-même pendant quelques jours un mélange de chlorure de propionyle et de zinc-éthyle, il s'épaissit, sans cristalliser, surtout si l'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie. En ajoutant de l'eau, on observe un dégagement de gaz. Si l'on distille le tout, il passe, indépendamment de l'alcool tertiaire, un produit oléagineux assez abondant, et qui ne possède pas un point d'ébullition constant. Pour débarrasser le triéthylcarbinol de cette substance oléagineuse, on ajoute au produit de la distillation une grande quantité d'eau, on filtre la solution aqueuse sur du papier mouillé, et on la sature par du carbonate de potasse. L'alcool tertiaire s'en sépare sous forme d'une couche oléagineuse. Par des distillations répétées, on est parvenu à l'obtenir avec un point d'ébullition sensiblement constant. Il bout de 140 à 142 degrés.

Dans une autre opération, l'auteur a abandonné à lui-

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 44 (nouv. série t. LXXXVI); avril 1872.

même pendant vingt-cinq jours le mélange de zinc-éthyle et de chlorure de propionyle, sans chauffer, et l'a ensuite décomposé par l'eau. Le produit ainsi obtenu est plus pur.

Le triéthylcarbinol est un liquide incolore d'une odeur camphrée, analogue à celle des alcools tertiaires, mais plus forte que celle du triméthylcarbinol. Il se dissout dans l'eau, quoique difficilement; à — 20 degrés, il devient épais comme la glycérine. Sa densité à zéro a été trouvée égale à 0,8593.

Oxydé par l'acide chromique, le triéthylcarbinol a donné un liquide oléagineux qui renferme probablement de l'heptylène $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle C = CH - CH^3$, mais dans lequel on n'a pas pu trouver la diéthyle-acétone $CO \langle \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$. Il se forme en outre de l'acide propionique et de l'acide acétique.

SUR L'ÉTHYLE-DIMÉTHYLCARBINOL;

PAR M. A. POPOFF (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Cet alcool tertiaire, qui est isomérique avec l'alcool amylique, a été préparé par un procédé analogue à celui que fournit le triméthylcarbinol. On a abandonné à lui-même, à froid, un mélange de chlorure de propionyle (1 molécule) et de zinc-méthyle (2 mol.). Ce mélange se prend peu à peu en cristaux prismatiques transparents et incolores. Décomposés par l'eau, ces cristaux donnent l'éthyle-diméthylcarbinol

$$C^5H^{12}O = CH^3\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle C^2H^5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}.OH.$$

Pour purifier le produit obtenu, on commence par le débarrasser d'une petite quantité d'acétone, en l'agitant avec du bisulfite de soude, ensuite on le dessèche sur du carbonate de potasse, puis sur la baryte.

(1) *Zeitschrift für Chemie.*

Il bout entre 98°,5 et 102 degrés. Il ne se solidifie pas à —17 degrés, mais s'épaissit seulement. Oxydé par l'acide chromique, il ne donne que de l'acide acétique.

SUR LE DIMÉTHYLE-PSEUDOPROPYLCARBINOL;

PAR M. J. PRIANICHNIKOW [1].

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Ce corps a été obtenu par l'action du chlorure d'isobutyryle sur le zinc-méthyle.

Le chlorure d'isobutyryle $(CH^3)^2=CH-COCl$ a été préparé avec l'acide isobutyrique provenant de l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation. Cet acide a été converti en chlorure en faisant réagir d'abord 1 molécule d'acide sur 1 molécule de perchlorure de phosphore et en ajoutant ensuite au mélange 2 molécules d'isobutyrate de soude en poudre. Le chlorure d'isobutyryle bout de 89 à 92 degrés.

Lorsqu'on abandonne à lui-même, pendant une semaine, un mélange de chlorure d'isobutyryle (1 molécule) et de zinc-méthyle (2 molécules), le tout se prend en masse cristalline composée de tablettes transparentes. La masse cristallisée a été décomposée par l'eau, et l'alcool tertiaire formé a été séparé par distillation. Purifié et desséché sur la baryte anhydre, il bout de 112 à 113 degrés. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique camphrée, assez soluble dans l'eau. Il devient visqueux à — 20 degrés. A — 35 degrés, il se prend en une masse cristalline. Sa densité est $=0,8364$ à zéro. Son coefficient de dilatation entre zéro et 50 degrés est $=0,00099$. Sa composition est exprimée par la formule $C^6H^{14}O=CH(CH^3)^2=C.OH=(CH^3)^2$. Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acétone et de l'acide acétique.

---

[1] Mélanges chimiques et physiques tirés du *Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. VII.

THÉORIE
DES RÉACTIONS SIMPLES LIMITÉES PAR L'ACTION INVERSE,
APPLICATION A LA TRANSFORMATION DU PHOSPHORE;

Par M. Georges LEMOINE.

Les réactions limitées par l'existence d'une réaction inverse comprennent un grand nombre de phénomènes étudiés en Chimie. On peut y rattacher, par exemple, d'une part la formation et la décomposition des éthers, de l'autre les phénomènes de dissociation. On doit y joindre également, ainsi que je l'ai montré, la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore.

Les réactions de ce groupe se présentent tantôt comme très-rapides, tantôt comme très-lentes. On s'est surtout occupé jusqu'ici de leur *limite*, constituée par un véritable état d'équilibre entre deux tendances inverses; mais on peut également suivre leur marche progressive, examiner leur *vitesse*.

J'ai poursuivi cette étude d'une manière détaillée pour les transformations allotropiques du phosphore, parce que ce phénomène réalisait les conditions théoriques les plus simples que l'on pût concevoir (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, t. XXIV, p. 129). Les considérations auxquelles j'ai été conduit pour ce cas spécial et que j'ai pu soumettre à des vérifications numériques ont une portée qui me semble très-générale. Elles embrassent toutes *les réactions simples limitées par une action inverse*. C'est à l'étude de tout ce groupe si nombreux de phénomènes que s'applique le présent Mémoire.

Dans tout ce qui suit, j'appellerai *réaction simple* celle qui s'exerce entre deux éléments A et B, sans qu'un troi-

sième élément C intervienne [1]. Je supposerai que cette réaction s'accomplisse à une température maintenue constante pour toute la masse; en outre, cette température sera considérée comme n'étant pas sensiblement modifiée par les phénomènes calorifiques qui peuvent résulter de la réaction elle-même; il suffit pour cela qu'elle soit suffisamment lente.

On a rappelé avec grande raison que par lui-même *le temps n'est pas une cause;* mais, « comme on ne peut » communiquer à un corps une vitesse finie que dans un » temps fini, de même la combinaison exigera toujours » pour se produire un temps plus ou moins long, mais tou- » jours fini [2]. » En d'autres termes, « le temps est né- » cessaire pour l'accomplissement des réactions chimiques, » de même que pour tous les autres phénomènes méca- » niques [3]. » La quantité de chaleur dégagée par les réactions ne doit pas, si importante qu'elle soit, faire oublier l'étude de leur vitesse.

Les physiciens ont eu déjà, plus que les chimistes, l'occasion de préciser l'influence du temps dans différents phénomènes. C'est là le sujet qui a conduit aux lois bien connues sur la propagation de la chaleur et de l'électricité, sur

---

(1) Cette définition exclut un grand nombre de phénomènes limités par la réaction inverse, mais qui seraient plus difficiles à analyser en détail. Telles sont les doubles décompositions qui peuvent se passer entre les sels dans les expériences de Dulong et de M. Malaguti. Tels sont aussi les phénomènes d'éthérification, puisque, lorsqu'un alcool et un acide sont mis en présence, leur union n'a lieu qu'avec élimination d'eau. Telle est enfin la réaction si curieuse au moyen de laquelle M. Deacon produit le chlore, dans la grande industrie, par l'action de l'oxygène de l'air sur l'acide chlorhydrique. Tous ces phénomènes présentent les analogies les plus frappantes avec ceux que j'étudie, mais ils ne rentrent pas explicitement dans les lois numériques que je cherche à établir.

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1870, 1er semestre, p. 1204, et *Leçons sur la dissociation*, professées à la Société chimique, en 1864, p. 277.

(3) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 142.

la conductibilité, sur le refroidissement. Dans tous ces cas, les méthodes employées ont un principe commun : on considère particulièrement le changement de grandeur qu'éprouve dans l'unité de temps l'élément considéré ; on admet que cette vitesse est directement proportionnelle aux quantités dont elle est reconnue subir l'influence. Nous suivrons ici une marche tout à fait analogue.

Il importe de remarquer que la méthode adoptée pour fixer la vitesse des transformations chimiques ne donne pas de notions sérieuses sur *l'essence même des phénomènes*. Elle les prend en quelque sorte déjà existants et ne remonte pas à leur cause première : elle se contente de les suivre dans leurs variations successives ; mais les résultats obtenus relient entre eux et interprètent *les uns par les autres* un grand nombre de faits observés.

Dans une étude ainsi définie, les réactions limitées par l'action inverse nous offrent dès le principe une complication ; on y voit en effet s'exercer deux actions élémentaires contraires qui peuvent se produire en même temps et se superposer : c'est ainsi que le phosphore rouge se change en phosphore ordinaire, mais qu'en même temps le phosphore ordinaire déjà formé régénère lui-même du phosphore rouge, puisqu'il arrive à agglomérer et à cimenter toute la masse. Ces deux actions élémentaires, lorsqu'elles viennent à s'équilibrer, produisent la limite : l'expérience ne mesure que la résultante de leurs deux effets contraires. Pour les séparer, nous devons nous arrêter un instant sur les actions chimiques plus simples, qui se produisent sans être limitées par l'action inverse.

La première Partie de ce Mémoire se trouvera ainsi naturellement divisée de la manière suivante :

1° Réactions simples non limitées ;

2° Dissociation, système homogène ;

3° Dissociation, système non homogène ;

4° Transformation allotropique du phosphore.

La seconde Partie comprendra la comparaison détaillée des résultats numériques de la théorie et de l'expérience dans le cas spécial de la transformation du phosphore.

PREMIÈRE PARTIE.

LOIS DES VITESSES DE TRANSFORMATION.

---

§ I. — Réactions simples non limitées.

Ces réactions portent soit sur un composé déjà formé AB, soit sur deux éléments A et B, qui tendent à s'unir sans que la réaction inverse intervienne ; il faut donc examiner successivement les vitesses dans une combinaison et dans une décomposition.

Décomposition non limitée. — Considérons un corps se décomposant par l'effet d'une cause qui *agit simultanément sur toute la masse*. Tel est, par exemple, le cas d'un corps qui se décompose ou se transforme en absorbant de la chaleur. On peut se représenter dans ce sens du peroxyde de manganèse placé dans un espace à température fixe et dégageant son oxygène ; alors, en effet, c'est la quantité de chaleur mise en circulation par la source et absorbée par la substance qui est la cause unique de la réaction.

Chaque particule se transforme en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe autour d'elle, puisque la réaction inverse ne peut à aucun degré avoir lieu. On doit donc admettre que la *quantité totale décomposée pendant chaque unité de temps est proportionnelle au poids de substance employée.*

Si donc on appelle P la quantité primitivement intro-

duite, Y la quantité décomposée au bout du temps t, et A une constante fonction de la température, on aura

$$\frac{dY}{dt} = A(P - Y).$$

Cette loi a été énoncée par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 247); il a cité à l'appui plusieurs expériences faites sur la décomposition exothermique du formiate de baryte; d'après lui, elle s'applique également à la décomposition endothermique de l'acide oxalique.

Combinaison non limitée. — Considérons maintenant un corps qui, mis en présence d'un autre, se combine directement à lui, d'une manière plus ou moins rapide, mais sans que la réaction inverse ait lieu; la combinaison, étant directe, se fera généralement avec dégagement de chaleur ([1]), mais cette quantité de chaleur sera la suite et non la cause du phénomène observé.

La vitesse de la réaction dépend évidemment à la fois des quantités des deux substances qui se trouvent en présence, aptes à se combiner. En général, toutes choses étant égales d'ailleurs, si l'on fait réagir une même quantité d'une substance sur 1, 2, 3, ..., 10 équivalents d'une autre, la combinaison se fera beaucoup plus vite lorsque cette dernière sera en grand excès. Par exemple, si une dissolution de brome dans le sulfure de carbone est mise en présence de phosphore rouge, la décoloration sera instantanée si ce corps est en grand excès, très-lente s'il n'y en a qu'une petite quantité. De même, si une dissolution de brome dans l'alcool est mise en rapport avec du zinc, la décoloration ne sera immédiate que si le métal est en grand excès.

([1]) Dans tout ce Mémoire, je laisse de côté les combinaisons qui s'effectuent avec absorption de chaleur : on sait qu'en général elles ne se produisent que d'une manière indirecte.

Nous admettrons, au moins à titre de première approximation, que *lorsque deux corps se combinent, la quantité de composé formée dans l'unité de temps par une quantité donnée du premier corps est, toutes choses étant égales d'ailleurs, proportionnelle à la masse qui se trouve* EN ÉTAT DE RÉAGIR *sur lui à l'instant considéré*. Ce principe est celui sur lequel repose tout ce qui va suivre. En l'appliquant, on doit distinguer des cas très-différents suivant l'état physique des deux corps en présence.

1° Le système peut être homogène, par exemple tout entier liquide ou tout entier gazeux : tel serait le cas d'une dissolution acide se combinant à une dissolution basique ([1]). Il est nécessaire alors de faire intervenir la considération du volume occupé par le mélange.

Soit V le volume du système gazeux ou du dissolvant; soient P et Q les poids des deux éléments qui s'y trouvent à l'état de liberté à l'instant considéré. Les actions chimiques ne s'exercent qu'à de très-petites distances : une particule donnée du premier corps ne pourra donc agir que sur la portion du second corps qui se trouvera dans son rayon d'activité chimique. La masse de cette portion active variera proportionnellement au degré de concentration de la dissolution, ou à la tension du gaz, c'est-à-dire proportionnellement au poids $\frac{Q}{V}$ contenu dans l'unité de volume. La particule que l'on considère formera donc dans l'unité de temps une quantité de composé qui sera proportionnelle d'une part à son propre poids, de l'autre à $\frac{Q}{V}$. Il en est de même pour chacune des particules de la masse P. On aura

([1]) Depuis que le résumé de ce Mémoire a été présenté à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, 23 octobre 1871), M. Landrin a eu l'ingénieuse idée d'étudier la vitesse de combinaison des acides et des bases en la ralentissant par l'interposition d'une cloison poreuse. Ses expériences sont décrites à la page 681 du tome LXXIV des *Comptes rendus* (4 mars 1872).

donc, comme quantité totale $\frac{dY}{dt}$ de composé formé dans l'unité de temps, une expression de la forme [1],

$$\frac{dY}{dt} = \text{B. P.} \frac{\text{Q}}{\text{V}}.$$

B est une constante, fonction elle-même de la température ; P et Q diminuent continuellement de grandeur à mesure que la réaction s'effectue et que la quantité de composé déjà formé augmente.

2° Le système peut n'être pas homogène : c'est ce qui arrive lorsque, l'un des corps étant solide, l'autre est liquide ou gazeux. Un grand nombre de réactions rentrent dans ce cas : on peut se représenter, par exemple, un corps s'oxydant à l'air (étain, soufre), un métal ou un oxyde métallique se dissolvant dans un acide, un métalloïde se combinant à un autre au sein d'un dissolvant (phosphore rouge et brome dissous dans le sulfure de carbone).

Pour déterminer la vitesse de semblables réactions, il faut se rappeler que les actions chimiques ne s'exercent qu'à de très-petites distances. S'il s'agit d'un solide et d'un gaz, les masses en état de réagir l'une sur l'autre à un in-

---

(1) Ce raisonnement admet implicitement les hypothèses suivantes :

1° Le composé déjà formé est complétement inerte et n'empêche en aucune façon l'action mutuelle des particules des deux éléments ; cette inertie ne doit être vraie qu'entre certaines limites.

2° La masse active en état de réagir sur chaque particule varie proportionnellement au degré de concentration du système. Cette hypothèse pourrait n'être plus vérifiée si chaque molécule du premier corps n'avait dans son rayon d'activité qu'un très-petit nombre de molécules du second : par exemple, si le système était excessivement dilué. Ce sujet sera discuté dans la Note A, à la fin du présent Mémoire, p. 63.

3° On considère le système comme absolument homogène, sans chercher à se rendre compte en détail des mouvements intérieurs qui peuvent s'y produire.

La théorie présentée n'est donc qu'une première approximation, une simple expression de la manière la plus simple de concevoir le sens général des faits. Mais cette approximation suffit dans un grand nombre de cas.

stant donné seront donc proportionnelles l'une à la tension du gaz, l'autre à la surface du solide; s'il s'agit d'un liquide et d'un solide, elles seront proportionnelles, l'une à la surface du solide, l'autre au poids de liquide actif contenu dans l'unité de volume. Il faudra même tenir compte, pour la vitesse de la réaction, de toutes les variations que pourront subir, par le fait même de la réaction, la grandeur et l'état de la surface.

Pour préciser, considérons un métal en présence d'une dissolution acide ([1]), ou mieux en présence d'une dissolution de chlore ou de brome (ce qui éviterait un dégagement de gaz). La quantité de métal attaquée dans une minute pour chacune des unités de sa surface dépend uniquement du degré d'acidité de la dissolution en contact, c'est-à-dire du poids π d'acide réel contenu dans l'unité de volume du liquide; elle peut être regardée comme proportionnelle à π. Pour la surface libre tout entière S que présente le métal à l'action du réactif, la quantité dY dissoute dans l'unité de temps sera donc proportionnelle à $S \times \pi$. Ainsi, B' étant une constante, on aura pour la vitesse de la réaction

$$\frac{dY}{dt} = B'.S.\pi.$$

La réaction, très-vive au commencement, va en diminuant d'intensité, à moins qu'on ne maintienne constant le titre π du liquide dissolvant. On voit également tout l'avantage qu'il y a à multiplier les surfaces de contact pour hâter la combinaison : si un même poids de métal est disposé sous forme de lames deux fois plus minces, la réaction sera deux fois plus rapide.

([1]) On suppose ici la courbe superficielle du métal parfaitement pure et parfaitement homogène. Cette condition ne serait jamais complétement réalisée dans la pratique. En outre, le dégagement de gaz gène le contact du liquide et de la surface métallique.

S'il s'agissait d'un solide mis en présence d'un gaz ou d'une vapeur, π représenterait non plus un degré de dilution, mais une tension. Si, par exemple, de l'oxygène agit sur un métal, la rapidité de l'oxydation dépend de la tension propre à l'oxygène dans l'atmosphère considérée; elle ne dépend point immédiatement de la quantité absolue de ce gaz dans l'espace limité où se réalise l'expérience.

MM. Vernon Harcourt et William Esson ont admis une formule analogue à celles qui précèdent pour coordonner les résultats numériques très-variés observés dans la décomposition progressive du permanganate de potasse par différents réactifs (*Philosophical Transactions*, t. CLVI, année 1866, et t. CLVII, année 1867). Des considérations semblables ont du reste été employées plus ou moins explicitement pour l'interprétation de diverses réactions chimiques.

Le côté nouveau du présent Mémoire consiste principalement à réunir ensemble les formules précédentes pour expliquer les actions limitées par l'action inverse. Ces phénomènes, tels que la dissociation, la transformation allotropique du phosphore, résultent en réalité de deux actions élémentaires inverses qui s'exercent simultanément, et finissent par s'équilibrer l'une l'autre ([1]). Les formules spéciales qui expriment chacune de ces actions élémentaires

---

([1]) De même, en étudiant la double décomposition d'un sel soluble et d'un sel insoluble, M. Malaguti arrive à la conclusion suivante (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI) :

« Lorsque les deux nouveaux sels qui résultent de la décomposition réci-
» proque des deux sels primitifs ne sont pas écartés, l'action s'arrête et l'ébul
» lition la plus prolongée ne la ranime pas; car s'il est démontré que les deux
» nouveaux sels qui se sont formés dans le mélange exercent à leur tour une
» action décomposante réciproque, il n'y a pas de raison pour ne pas ad-
» mettre que la suspension d'action n'est qu'apparente, et que si elle
» échappe à l'appréciation, c'est qu'il arrive un moment où la quantité de
» sel insoluble qui se décompose est égale à la quantité du même sel inso-
» luble qui se forme. »

M. Berthelot, rappelant que, d'après ses expériences, la décomposition du

peuvent et doivent être réunies ensemble dans ce cas plus complexe.

Pour fixer les idées, appliquons d'abord ces considérations aux cas principaux que présentent les phénomènes de dissociation.

§ II. — Dissociation d'un système homogène.

Examinons d'abord un système parfaitement homogène, par exemple dans des conditions où le corps composé et ses deux éléments soient tous trois gazeux. Nous considérons ce système à une température qui corresponde à la période de dissociation, telle que l'ont manifestée les belles expériences de M. Henri Sainte-Claire Deville. Nous supposons que la température soit maintenue constante pour toute la masse; nous supposons, en outre, que la combinaison des deux gaz simples se fasse progressivement sans échauffer sensiblement le système. Deux cas sont à distinguer, suivant que les deux éléments sont ou non en proportions atomiques.

Proportions atomiques : vapeur d'eau [1]. — Soit, dans un volume V, un poids P d'un mélange de vapeur d'eau

---

sulfure de carbone commence aux températures auxquelles il commence lui-même à prendre naissance, ajoute ce qui suit (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 169 et 170) :

« Entre le soufre, le carbone et le sulfure de carbone, il y a donc équi-
» libre, de même que dans les expériences classiques de M. H. Sainte-
» Claire Deville sur la dissociation de la vapeur d'eau ou de l'acide chlor-
» hydrique.... Pendant tout l'intervalle de température qui sépare la
» décomposition d'un corps tel que l'eau ou l'acide chlorhydrique de sa
» décomposition totale (intervalle de dissociation), l'acte de l'échauffe-
» ment effectue un travail de signe contraire et directement opposé à celui
» des affinités auxquelles il fait continuellement équilibre. »

[1] Cet exemple de la vapeur d'eau n'est pris que pour faciliter le langage, car il ne se prêterait guère aux vérifications que devrait subir la théorie. Les mêmes raisonnements s'appliqueraient au bromhydrate d'amylène ou à tout autre composé gazeux considéré dans la période de dissociation.

et de ses deux éléments gazeux; soit $(P - Y)$ le poids de vapeur d'eau existant au temps t; la quantité d'hydrogène libre à cet instant sera $\frac{1}{9}Y$, et la quantité d'oxygène libre $\frac{8}{9}Y$. Examinons séparément, pour un temps très-petit dt, les deux effets inverses produits d'un côté par la combinaison, de l'autre par la décomposition.

1° La vapeur d'eau $(P - Y)$ tend à se décomposer sous l'influence de la chaleur versée par la source; la quantité décomposée $(dY)_1$ est proportionnelle à la masse actuelle $(P - Y)$ de vapeur d'eau, et l'on a

$$(dY)_1 = a(P - Y)dt.$$

2° Mais en même temps l'hydrogène et l'oxygène libres tendent à se combiner. Considérons d'abord une seule particule d'oxygène; la quantité de vapeur d'eau qu'elle formera dans le temps dt sera proportionnelle à la fois au poids de cette particule et à la tension $\frac{1}{9}\frac{Y}{V}$ de l'atmosphère d'hydrogène qui l'entoure. Le même raisonnement pouvant se faire pour chacune des particules de la masse $\frac{8}{9}Y$ d'oxygène, on aura comme quantité de vapeur d'eau produite dans le temps dt

$$(dY)_2 = b\frac{8}{9}Y\frac{1}{9}\frac{Y}{V}dt = b\frac{8}{81}Y^2dt.$$

Mais ces deux effets inverses se produisent simultanément; on aura donc

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = a(P - Y) - b\frac{8}{81}\frac{Y^2}{V}.$$

Ramenons tout à un litre, en posant $\frac{P}{V} = p$ et $\frac{Y}{V} = y$:

$$(1) \qquad \frac{dy}{dt} = a(p - y) - \frac{8}{81}by^2.$$

Pour abréger, posons $\frac{81}{8}\frac{a}{b} = \lambda$. La valeur limite de y, dans

laquelle les constantes interviennent seulement par leur rapport $\frac{a}{b}$, sera donnée par l'équation

$$(2) \qquad y^2 + \lambda y - \lambda p = 0$$

Ainsi la *tension de dissociation varie avec la pression*, car p, représentant le poids par litre, est proportionnel à la pression.

En résolvant l'équation précédente, on obtient

$$y = -\frac{\lambda}{2} \pm \sqrt{\frac{\lambda^2}{4} + \lambda p},$$

et, si l'on pose $\frac{y}{p} = x$,

$$x = -\frac{1}{p}\frac{\lambda}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{p^2}\frac{\lambda^2}{4} + \frac{\lambda}{p}}.$$

Les constantes a, b ou λ changent avec la température.

Insistons un instant sur les conséquences principales de cette théorie, au point de vue de l'influence de la pression.

La dissociation d'un système homogène peut être caractérisée de deux manières différentes : on peut déterminer la quantité absolue des éléments mis en liberté, la *tension absolue* de dissociation ; on peut aussi chercher la tension relative des éléments mis en liberté, ou, ce qui revient au même, la fraction en centièmes du poids décomposé. Or, d'après les formules qui donnent y et $\frac{y}{p}$, pour une température donnée,

La tension absolue de dissociation croît avec la pression.

La tension relative de dissociation, c'est-à-dire la fraction en centièmes du poids décomposé, décroît quand la pression augmente.

Pour préciser les idées par un exemple numérique, je donne ci-dessous les résultats du calcul pour différentes

pressions, dans les deux cas où, à 760 millimètres, la température employée dissocierait soit les 5 pour 100, soit 1 pour 100 du poids de l'eau ([1]).

Dissociation de 5 pour 100 pour 1 atmosphère.

Atmosph.	Diss. abs. atm.	Diss. relat.	Atmosph.	Diss. abs. atm.	Diss. relat.
1	0,050	0,050	1	0,050	0,050
2	0,072	0,036	$\frac{1}{2}$	0,035	0,070
5	0,115	0,023	$\frac{1}{5}$	0,022	0,108
10	0,160	0,016	$\frac{1}{10}$	0,015	0,150
100	0,500	0,005	$\frac{1}{1000}$	0,001	0,773
1000	2,000	0,002	$\frac{1}{10000}$	0,0001	0,970

([1]) Le calcul a été fait de la manière suivante :

Dans l'équation (2), qui donne la valeur limite de y en fonction de p et de λ, on fait $\frac{y}{p} = 0{,}05$ ou $0{,}01$, et l'on en déduit la valeur de $\frac{\lambda}{p}$, p étant alors le poids de 1 litre du composé à la pression de 1 atmosphère. On reporte ensuite cette valeur de $\frac{\lambda}{p}$ dans la même équation (2), en y considérant $\frac{y}{p}$ comme inconnue, et en supposant que p devienne 2, 3, 4 fois plus grand qu'il ne l'est pour 1 atmosphère. En résolvant l'équation, on en déduit les valeurs de $\frac{y}{p}$ correspondant à des pressions de 2, 3, 4 atmosphères.

Ces relations numériques entre les effets des pressions subsisteraient quelle que soit la nature du corps composé employé; car, $\frac{y}{p}$ étant donné, $\frac{\lambda}{p}$ est déterminé. Seulement, avec des corps différents, on obtiendrait une même limite, 5 pour 100 par exemple, à des températures et avec des vitesses très-différentes.

Théoriquement, la limite n'est atteinte qu'au bout d'un temps infini; pratiquement, elle le sera lorsque la différence deviendra inappréciable à l'expérience.

Pour la vapeur d'eau et les autres composés formés avec condensation des éléments, le fait même de la dissociation change la pression que produit un même poids p contenu dans 1 litre; mais, quand la dissociation n'est que de 1 ou 5 pour 100, la correction ainsi nécessitée est négligeable. D'ailleurs le poids p est toujours proportionnel à la pression initiale.

Pour l'eau, une dissociation de 5 pour 100 ne se produirait qu'à une température énorme, et peut-être même impossible à atteindre sur la terre.

Dissociation de 1 pour 100 pour 1 atmosphère.

Atmosph.	Diss. abs. atm.	Diss. relat.	Atmosph.	Diss. abs. atm.	Disss. relat.
1	0,010	0,010	1	0,010	0,010
2	0,014	0,007	$\frac{1}{2}$	0,007	0,014
5	0,025	0,005	$\frac{1}{5}$	0,0044	0,022
10	0,030	0,003	$\frac{1}{10}$	0,0031	0,031
100	0,100	0,001	$\frac{1}{100}$	0,00096	0,096
			$\frac{1}{760}$	0,00032	0,241
			$\frac{1}{10000}$	0,000062	0,620
			$\frac{1}{100000}$	0,000009	0,897

On voit qu'à des pressions excessivement faibles la proportion en centièmes du corps décomposé devient très-considérable. Au contraire, à de grandes pressions, il y a une bien moindre proportion de corps dissocié.

L'augmentation de la pression, à une température donnée, augmenterait ainsi la tendance qu'ont deux éléments simples à être ou à rester combinés. Cette conséquence est d'accord avec le mode d'influence le plus général des corps poreux, qui agissent surtout en condensant les gaz entre leurs particules, c'est-à-dire en augmentant la pression des gaz ainsi condensés.

Au lieu d'examiner seulement ce qui se rattache à l'état d'équilibre d'un système homogène, on pourrait, au moyen des formules obtenues, étudier la vitesse de la réaction : les *limites* qui viennent d'être calculées peuvent en effet être atteintes dans des temps très-différents. Dans cet ordre d'idées, mentionnons seulement les résultats qui se rapportent à la vitesse initiale de la réaction.

Si l'on part d'une combinaison toute formée, la vitesse initiale de dissociation est proportionnelle à la pression ; en d'autres termes, *dans les premiers instants, la propor-*

tion en centièmes de corps décomposé dans l'unité de temps est constante, quelle que soit la pression.

Si l'on part d'un mélange de deux éléments, la proportion en centièmes de composé formé dans l'unité de temps est, dans les premiers instants, proportionnelle à la pression (¹).

Ces divers énoncés, dont on pourrait facilement étendre la portée, sont purement théoriques; mais ils ont l'avantage de poser nettement une foule de questions qui ne sont pas encore résolues (²). Ils devraient être soumis au contrôle de l'expérience dans des conditions satisfaisant exactement aux hypothèses adoptées. A ce point de vue, ils sont justifiés déjà par les comparaisons qui vont suivre.

Mélange gazeux en proportions non atomiques : iode et hydrogène. — Considérons deux gaz simples qui tendent à se combiner, à une température où le produit de leur union se trouve lui-même dans la période de dissociation. On peut se proposer de déterminer quelle est l'influence d'un *excès* de l'un des éléments, soit sur la limite constituant l'équilibre, soit sur la vitesse avec laquelle le système tend vers cette limite.

(¹) Ces résultats se déduisent immédiatement de la formule (1)

$$\frac{dy}{dt} = a(p-y) - \frac{8}{81}by^2.$$

Si l'on fait $y = 0$, on a

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y=0} = ap \quad \text{ou} \quad \left(\frac{d\frac{y}{p}}{dt}\right)_{y=0} = a.$$

Si l'on y fait $y = p$, on a

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{y=p} = -\frac{8}{81}bp^2 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{d\frac{y}{p}}{dt}\right)_{y=p} = -\frac{8}{81}bp.$$

La pression en atmosphères n'est proportionnelle au poids p par litre que s'il s'agit d'une combinaison sans condensation; mais quand on ne considère que de faibles variations, la différence est sans importance.

(²) Voir dans la Note A, à la fin du Mémoire, p. 350, la discussion de différentes questions relatives à la dissociation des systèmes homogènes.

Soient, par exemple, de l'hydrogène et de la vapeur d'iode chauffés en proportions quelconques à une température constante. Soient P le poids du mélange qui occupe un volume constant V, H le poids de l'hydrogène, I celui de l'iode, Y le poids de l'ensemble des deux gaz qui se trouvent à l'état de liberté au temps t : (P — Y) sera le poids de l'acide iodhydrique formé, où entreront des quantités $\frac{1}{128}(P - Y)$ d'hydrogène et $\frac{127}{128}(P - Y)$ d'iode. Les quantités d'hydrogène et d'iode actuellement en liberté seront

$$\left[H - \frac{1}{128}(P - Y)\right] \quad \text{et} \quad \left[I - \frac{127}{128}(P - Y)\right].$$

On peut répéter ici mot pour mot le raisonnement développé tout à l'heure pour l'hydrogène et l'oxygène pris en proportions atomiques. On arrive ainsi à établir l'équation suivante

$$\frac{dY}{dt} = a'(P - Y) - b'\frac{1}{V}\left[H - \frac{1}{128}(P - Y)\right]\left[I - \frac{127}{128}(P - Y)\right].$$

Ramenons tout à un litre en posant $\frac{P}{V} = p$, $\frac{Y}{V} = y$, $\frac{I}{V} = i$, $\frac{H}{V} = h$: il vient

$$\frac{dy}{dt} = a'(p - y) - b'\left[h - \frac{1}{128}(p - y)\right]\left[i - \frac{127}{128}(p - y)\right].$$

Appelons n la proportion $\frac{h}{p}$ de l'hydrogène dans le mélange

$$\frac{dy}{dt} = a'(p - y) - b'\left[np - \frac{1}{128}(p - y)\right]\left[(1 - n)p - \frac{127}{128}(p - y)\right].$$

Désignons par x le rapport de l'hydrogène resté libre à l'hydrogène total. On a

$$x = \frac{h - \frac{1}{128}(p - y)}{h} = \frac{np - \frac{1}{128}(p - y)}{np}.$$

La limite du phénomène s'obtiendra en déterminant la valeur de x pour laquelle $\frac{dy}{dt} = 0$. On arrive ainsi, toutes réductions

faites, à l'équation suivante, où k désigne le rapport $\frac{a'}{b'}$ des deux constantes

$$(3)\qquad x^2 + x\left(\frac{128}{127}\frac{k}{np} + \frac{1}{127}\frac{1}{n} - \frac{128}{127}\right) - \frac{128}{127}\frac{k}{np} = 0.$$

Dans le cas particulier de proportions atomiques, on a

$$n = \frac{1}{128};$$

l'équation se réduit alors à

$$x^2 + x\frac{\overline{128}^2}{127}\frac{k}{p} - \frac{\overline{128}^2}{127}\frac{k}{p} = 0.$$

Elle n'est autre que l'équation (1) précédemment obtenue, dans le cas de la vapeur d'eau, et où l'équivalent de l'oxygène serait remplacé par celui de l'iode.

Les expériences relatives au cas général où l'un des éléments est en excès peuvent être conduites de différentes manières. Nous considérerons seulement ici la réaction d'un poids constant d'hydrogène sur des poids variables d'iode. C'est la marche suivie par M. Hautefeuille dans les expériences qu'il a publiées sur ce sujet et qui sont relatives à la température de 440 degrés (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, année 1867, 1[er] semestre, p. 608).

Les résultats obtenus par M. Hautefeuille peuvent être calculés *à priori* par la théorie; en prenant pour point de départ une de ses expériences, et en s'en servant pour calculer la constante qui entre dans l'équation, toutes les autres expériences doivent pouvoir s'en déduire ([1]). Le ré-

([1]) Le calcul a été fait de la manière suivante :

Prenons pour point de départ le résultat obtenu pour le cas où l'hydrogène et l'iode sont en proportions atomiques, c'est-à-dire où 100 centimètres cubes d'hydrogène à 0 degré et 760 millimètres sont en présence de 1gr,137 d'iode. Les nombres de l'expérience ne comprennent pas exacte-

sultat de cette comparaison est exprimé, soit par le tableau numérique, soit par la courbe ci-contre :

POIDS D'IODE pour 100 cent. cubes d'hydrogène pris à 0 et 760 millim.	RAPPORT $\frac{1}{n}$ du poids total du mélange au poids de l'hydrogène.	RAPPORT x entre l'hydrogène libre et l'hydrogène total à la température de 440 degrés.		OBSERVATIONS.
		Théorie.	Expérience.	
gr 0,461	52,52	0,62	0,62	(*) Équivalents égaux ; résultat d'interpolation, pris comme base du calcul.
0,510	57,99	0,59	0,54	
0,613	69,50	0,51	0,45	
0,709	80,22	0,44	0,45	
0,751	84,91	0,41	0,37	
0,764	86,37	0,40	0,35	
0,840	94,86	0,35	0,36	
0,987	111,29	0,27	0,26	
1,137	128,00	0,20	0,20 (*)	
1,351	151,95	0,134	0,148	
4,141	463,70	0,018	0.057	

ment ce cas particulier; mais on l'obtient facilement par une interpolation graphique entre les deux nombres les plus rapprochés ($0^{gr},987$ et $1^{gr},351$). On trouve ainsi que 100 centimètres cubes d'hydrogène, chauffés avec leur équivalent d'iode, $1^{gr},137$, laisseraient à 440 degrés les 20 pour 100 d'hydrogène libre.

Reportons cette valeur $x = 0,20$ dans l'équation (3), en y faisant en même temps $n = \frac{1}{128}$, ce qui correspond aux proportions atomiques. Il en résulte

$$\frac{k}{np} = 0,04961.$$

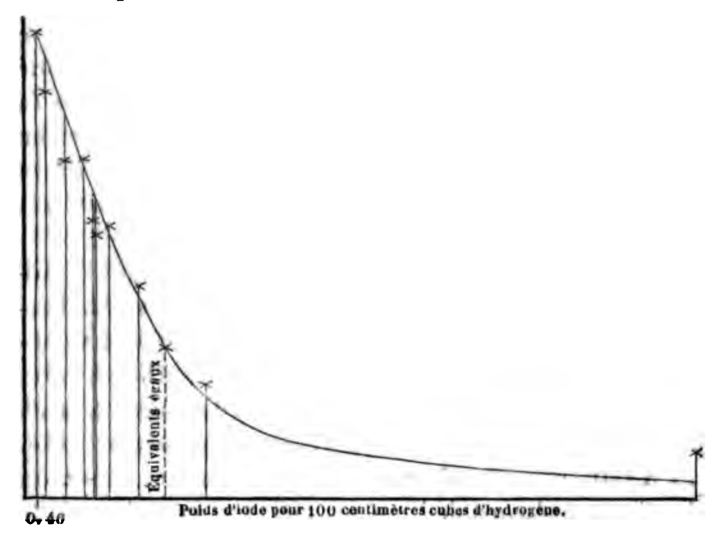
Cette valeur de $\frac{k}{np}$ est constante dans toutes les expériences dont il s'agit; car np, ou le poids de l'hydrogène, y est toujours celui de 100 centimètres cubes de ce gaz, pris à 0 degré et 760 millimètres.

L'équation (3) devient ainsi, toutes réductions faites,

$$x^2 + x\left(0,007874\,\frac{1}{n} - 0,9579\right) - 0,0500 = 0.$$

En calculant x pour les différentes valeurs de n, on obtient les nombres du tableau.

Courbe représentant le rapport définitif entre l'hydrogène libre et l'hydrogène total dans un mélange d'iode et d'hydrogène chauffé à 440 degrés, et où la quantité d'iode est seule variable.



Échelles... { 25 millimètres pour 1 gramme d'iode.
1 millimètre pour 1 centième d'hydrogène libre. }

Le point correspondant à $4^{gr},141$ a été reporté à gauche de 3 millimètres pour pouvoir le comprendre dans la figure.

Les résultats de l'expérience sont indiqués par une croix.

On voit qu'*en partant d'un seul des nombres de l'expérience, la théorie retrouve sensiblement* TOUS LES AUTRES. Ce résultat est fondamental, car il constitue une vérification *à posteriori* des principes admis.

La concordance est surtout frappante pour le premier nombre, qui est précisément le plus éloigné du point de départ. Nulle part les différences entre l'expérience et la théorie ne dépassent le degré d'incertitude des expériences; la figure montre en effet que les résultats de M. Hautefeuille ne sont pas absolument concordants, puisqu'ils forment une constellation plutôt qu'une courbe continue; ces divergences sont, du reste, parfaitement admis-

sibles pour des expériences du genre de celles dont il s'agit, faites à une température élevée, et plus ou moins troublées par l'action chimique exercée sur le verre du tube.

En résumé, dans la période de la dissociation, la théorie s'accorde avec les expériences de M. Hautefeuille, pour montrer que *l'excès d'un des éléments tend à rendre la combinaison plus complète*. Sa limite s'élève à mesure que cet excès augmente. En d'autres termes, une trace d'hydrogène en présence de l'iode se combinerait d'une manière à peu près complète.

Ce fait est d'accord avec ce qui se passe, soit dans l'éthérification, soit dans la décomposition des sels. M. Berthelot a montré que, lorsqu'on chauffe un acide et un alcool, le système tend rapidement vers une éthérification totale, à mesure qu'on augmente l'excès d'un des corps en présence (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 273-295 et 349-351). De même, lorsqu'on chauffe en présence de l'eau un mélange de carbonate de soude et de sulfate de baryte, la décomposition du sel insoluble, quoique limitée, devient de plus en plus complète à mesure que le carbonate de soude est en plus grand excès (M. Malaguti, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI).

§ III. — Dissociation : système non homogène.

Considérons maintenant un système non homogène, formé par un corps composé et les produits de sa dissociation. Supposons, par exemple, que l'on chauffe du carbonate de chaux à l'état de morceaux compactes : tel est le cas des expériences, maintenant classiques, de M. Debray, sur la décomposition du carbonate de chaux. « Dans un pareil » système, dit M. Berthelot, le gaz qui se dégage, au lieu » de demeurer continuellement et dans toutes ses parties » en contact avec le corps dont il est séparé et avec le

» composé qui subsiste, ne reste en contact avec ces deux » corps que par une surface limitée ; là seulement peuvent » entrer en jeu les forces qui tendent à renverser la réac- » tion et qui en déterminent la limitation. » (*Annales de Chimie et de Physique,* octobre 1869, p. 140). Ici encore le phénomène observé est la résultante de deux actions inverses : si le carbonate de chaux se décompose, l'acide carbonique peut également se combiner à la chaux. Le même mode d'analyse est donc applicable ; seulement les réactions qui tout à l'heure se passaient dans toute la masse ne seront plus ici que *superficielles* [1].

Soient, dans un volume V, porté tout entier à la même température, P le poids total du système, et $(P - Y)$ le poids actuel du carbonate de chaux : il a déjà donné ainsi $\frac{28}{50}Y$ de chaux et $\frac{22}{50}Y$ d'acide carbonique répandu dans le volume V.

1° La combinaison partielle de l'acide carbonique déjà formé avec la chaux déjà mise en liberté s'effectue exclusivement à la surface des morceaux de calcaire. Ces morceaux sont recouverts, sur toute leur étendue, d'une sorte d'enduit plus ou moins épais de chaux caustique, mais c'est seulement sur la dernière couche superficielle que tend à s'exercer l'action de l'acide carbonique. La quantité $(dY)_2$ de carbonate de chaux ainsi reformé dans le temps dt est donc, d'après les principes admis, proportionnelle, d'un côté, à cette même surface S, de l'autre, à la tension de l'acide carbonique. On a ainsi

$$(dY)_2 = bS\frac{Y}{V}dt.$$

2° La décomposition du carbonate de chaux peut se

---

(1) Je dois des remercîments tout particuliers à mon ami M. Cornu, professeur à l'École Polytechnique. Ses avis m'ont beaucoup aidé à étendre ma théorie au cas dont il s'agit.

faire à l'intérieur même des morceaux compactes de calcaire, mais l'acide carbonique, qui tend à se former dans l'intérieur de ces morceaux, doit, avant de se dégager, traverser les différentes couches déjà plus ou moins décomposées : il peut s'y recombiner avec la chaux, et l'intérieur de la substance se trouve ainsi être le siége d'une foule de réactions qui se passent chacune pour leur compte. Le dégagement définitif et seul mesurable est celui qui se fait à la surface S, présentée par le calcaire à l'absorption de la chaleur : c'est celui de l'acide carbonique qui se répand dans le volume V non occupé par le carbonate de chaux. Nous admettrons donc que cette quantité de gaz dégagé est proportionnelle à la surface S et nous poserons

$$(dY)_1 = a\,S\,dt.$$

Réunissons les effets des deux actions élémentaires : il vient

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = aS - bS\frac{Y}{V} = S\left(a - b\frac{Y}{V}\right).$$

Ainsi *le phénomène est limité par une tension* $\frac{Y}{V}$ *qui est constante, quels que soient le poids et l'état de division du calcaire employé :* c'est ce que montrent les expériences de M. Debray.

Seulement, toutes choses étant égales d'ailleurs, on tendra vers la limite d'autant plus vite que l'état de division, c'est-à-dire la surface S correspondant à un même poids, sera plus grand (¹).

(¹) Dans les expériences de M. Debray, l'influence du temps ne paraît pas être sensible.

Il n'en est pas de même dans le cas de la dissociation du carbonate d'ammoniaque anhydre, étudiée par M. Naumann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLX, p. 1). Ce Mémoire est publié dans le Cahier d'octobre, qui porte comme date de publication le 4 novembre 1871; il est postérieur par

Il est bien entendu que, de même que dans tout ce qui précède, les constantes a et b dépendent et de la température et de la nature du corps considéré.

§ IV. — Transformation allotropique du phosphore.

Caractères généraux de cette transformation. — La transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore est le type d'un grand nombre de cas d'isomérie analogues ; cette transformation a été de ma part l'objet d'expériences nombreuses, décrites dans un Mémoire spécial (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, t. XXIV). Je m'y arrêterai donc d'une manière toute particulière.

Lorsque, dans un espace vide et limité V, porté tout entier à une même température, celle de 447 degrés par exemple, on chauffe une certaine quantité de phosphore rouge ou de phosphore ordinaire, il arrive généralement qu'au bout du temps t le ballon ne contient plus les mêmes proportions de ces deux corps allotropiques. On a alors un poids Y de phosphore ordinaire et un poids (P — Y) de phosphore rouge. Les quantités V, Y, P et t sont reliées entre elles par une relation qui est déterminée, au moins dans ses allures générales, par l'expérience.

Rappelons d'abord, à ce sujet, de quelles influences principales dépend la vitesse de transformation $\frac{dY}{dt}$.

Lorsqu'on prend le phosphore rouge comme point de départ, cette vitesse est d'autant plus grande que le poids de phosphore rouge employé est plus grand ; elle dépend

---

conséquent au résumé de mes travaux inséré dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, les 25 septembre, 2 octobre et 23 octobre 1871. Les déterminations nombreuses citées par M. Naumann montrent très-nettement l'influence de la température et même de la masse sur les vitesses de dissociation et de recomposition : à une même température, plus on approche de la limite, plus la réaction devient lente.

d'ailleurs de la quantité de phosphore ordinaire formé, puisque pour une certaine limite $\frac{dY}{dt}$ devient nul. Cette influence des deux mêmes quantités $(P-Y)$ et Y se retrouve lorsqu'on part du phosphore ordinaire ; en effet, la vitesse de cette réaction est beaucoup plus grande lorsqu'on part de grandes quantités de phosphore ; de plus, si l'on compare deux expériences où Y soit le même, $\frac{dY}{dt}$ sera plus grand pour les grandes valeurs de P que pour les petites. (Mémoire expérimental déjà cité, p. 194.)

Quand on prend des quantités de phosphore suffisamment petites, elles restent intactes s'il s'agit du phosphore ordinaire; en partant du phosphore rouge, la transformation tend à devenir totale. Il est donc naturel de penser que $\frac{dY}{dt}$ est proportionnel à $(P-Y)$. Cette même vitesse doit d'ailleurs devenir nulle pour une certaine tension limite $\frac{Y}{V}=l$ qui, d'après l'expérience, caractérise l'équilibre. On est ainsi conduit à soupçonner une relation de la forme

$$\frac{dY}{dt}=b\,(P-Y)\left(l-\frac{Y}{V}\right).$$

En négligeant certaines perturbations sur lesquelles nous reviendrons, une pareille formule ne doit pas s'éloigner beaucoup de l'expérience. Il s'agit maintenant de montrer que cette relation, obtenue synthétiquement, par une sorte de vue d'ensemble, peut être établie par une analyse plus détaillée des phénomènes, en séparant les deux transformations inverses dont on voit ici seulement la résultante. Nous rapprocherons pour cela cette espèce de dissociation d'un corps simple de la dissociation d'un corps composé.

La base de cette comparaison nous sera fournie avant

tout par les phénomènes thermiques. D'après M. Favre, celle des deux transformations allotropiques qui absorbe de la chaleur est le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire; nous devrons le comparer à la décomposition d'un corps composé; la *transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, se faisant avec dégagement de chaleur, sera l'analogue de la combinaison.*

Nous supposerons, pour commencer, que le phosphore rouge garde toujours un même état de division; sa surface libre sera alors sensiblement proportionnelle à son poids $(P - Y)$, et on pourra les prendre l'un pour l'autre dans le raisonnement.

Loi de la vitesse de transformation allotropique. — I. Le phosphore rouge, en se changeant en phosphore ordinaire, absorbe de la chaleur. C'est donc la quantité de chaleur fournie par la source qui est la cause de cette transformation. Admettons que chaque particule de phosphore rouge ait à sa disposition la même quantité de chaleur [1], mise en circulation autour d'elle par l'action incessante de la source. Dès lors, chaque particule se transformera en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe à côté d'elle; dans le temps dt, chacune émettra donc la même quantité de phosphore ordinaire; si l'on considère la quantité de phosphore ordinaire dégagée par la somme $(P - Y)$ de toutes les particules, elle sera donc proportionnelle à $(P - Y)$.

Ainsi la quantité $(dY)_1$ de phosphore rouge changé en phosphore ordinaire pendant le temps dt est

$$(dY)_1 = a(P - Y)\,dt.$$

Cette quantité est complétement indépendante de la ten-

(1) Cette hypothèse ne doit être vraie que pour des quantités de phosphore rouge assez petites relativement à la masse de soufre en ébullition, qui sert de magasin de chaleur; en d'autres termes, tout ce qui suit ne se rapporte qu'à des expériences faites avec des volumes assez petits.

sion du phosphore ordinaire déjà formé; la limite s'établit, non pas parce que le phosphore rouge cesse de dégager du phosphore ordinaire, mais par suite de l'équilibre mobile des deux transformations inverses, phénomène analogue soit à l'équilibre mobile des températures, soit à l'équilibre mobile entre la vaporisation et la condensation d'où résulte la force élastique maximum.

II. Le phosphore ordinaire, en se changeant en phosphore rouge, dégage de la chaleur. Il s'agit donc d'une transformation dont les progrès sont complétement indépendants de l'action de la source et qui est régie par une tout autre loi que la transformation précédente. Elle est l'analogue d'une combinaison. Poursuivons cette analogie en nous inspirant des rapprochements si bien formulés par M. Henri Sainte-Claire Deville, entre les changements d'état physique et chimique. Lorsque deux corps se combinent, leurs molécules se rapprochent et s'unissent en dégageant de la chaleur. Nous admettrons donc que la chaleur dégagée par le phosphore ordinaire, dans son changement en phosphore rouge, est due à l'union de ses molécules, soit à d'autres molécules de phosphore ordinaire, soit à celles du phosphore rouge. De là deux hypothèses distinctes entre lesquelles l'*expérience* seule doit choisir.

Supposons d'abord que ce soit la *vapeur* de phosphore ordinaire qui réagisse sur elle-même : la quantité de phosphore rouge formé dans l'unité de temps, étant proportionnelle aux masses réagissantes, serait proportionnelle d'un côté à la quantité totale Y de phosphore ordinaire existant, de l'autre à la tension $\frac{Y}{V}$ de sa vapeur; on aurait donc alors

$$(dY)_2 = bY\frac{Y}{V}dt = b\frac{Y^2}{V}dt.$$

Il en résulterait que les deux actions élémentaires qui

s'exercent simultanément pendant le temps dt s'équilibreraient mutuellement lorsqu'on aurait

$$a(P - Y) = b\frac{Y^2}{V}.$$

La limite donnée par cette équation augmenterait indéfiniment avec le poids P. Ce résultat est absolument contraire à l'expérience : la première hypothèse doit donc être rejetée.

Supposons maintenant que la formation du phosphore rouge soit due à l'action de la vapeur de phosphore ordinaire sur le phosphore rouge déjà formé ([1]). Elle résulte en quelque sorte de la combinaison des deux substances allotropiques, et, d'après les règles admises jusqu'ici, son produit $(dY)_2$ est proportionnel aux deux masses agissantes. Ces masses sont, d'une part, le phosphore rouge $(P - Y)$, de l'autre, le phosphore ordinaire qui est en sa présence et qui est en état de se déposer à sa surface par suite de son attraction *chimique ;* la vapeur contenue dans toute l'étendue du ballon n'est pas tout entière dans ces conditions : il n'y a à considérer que la portion située dans le rayon d'activité des molécules de phosphore rouge. Dès lors, le deuxième facteur est proportionnel non à la masse totale, mais à la tension $\frac{Y}{V}$ du phosphore ordinaire. Nous admettrons donc que la quantité élémentaire $(dY)_2$ de phosphore ordinaire changée en phosphore rouge pendant le temps dt a pour expression

$$(dY)_2 = b(P - Y)\frac{Y}{V}dt.$$

([1]) Le raisonnement subsiste avec toutes ses conséquences si, au lieu d'admettre que la vapeur de phosphore ordinaire agit sur le phosphore rouge, on admet qu'elle agit sur le phosphore ordinaire liquéfié, condensé à la surface du phosphore rouge. Ce phosphore ordinaire à l'état liquide qui entoure chaque particule offre en effet à la vapeur une surface égale à la surface libre du phosphore rouge. Dès lors son action sur la vapeur qui l'entoure est proportionnelle à $(P - Y)$.

Réunissons maintenant les effets des deux actions élémentaires inverses, l'une qui produit du phosphore ordinaire en absorbant de la chaleur, l'autre qui donne du phosphore rouge en dégageant de la chaleur. Nous aurons

$$\frac{dY}{dt} = \frac{(dY)_1 - (dY)_2}{dt} = a(P - Y) - b(P - Y)\frac{Y}{V}$$
$$= (P - Y)b\left(\frac{a}{b} - \frac{Y}{V}\right).$$

Posons

$$\frac{P}{V} = p, \quad \frac{Y}{V} = y, \quad \frac{a}{b} = l,$$

et ramenons tout à l'unité de volume

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - by(p - y) = b(p - y)(l - y),$$

ou

$$\frac{\left(\frac{dy}{dt}\right)}{(p - y)} = b(l - y).$$

Conséquences principales relatives à la vitesse de transformation. — La formule ainsi obtenue peut s'énoncer comme il suit :

La vitesse de transformation, rapportée à l'unité de masse du phosphore rouge, est à chaque instant proportionnelle à la différence entre la tension actuelle du phosphore ordinaire et la tension limite.

Cette loi très-simple peut être comparée à l'expérience dans tous les détails.

1° La transformation est avant tout un phénomène de tension, puisque tout se ramène à l'unité de volume [1];

[1] En réalité, les résultats donnés par la formule devraient subir une correction provenant du volume occupé par le phosphore rouge, volume incessamment variable, qui diminue l'espace réel offert à la transformation

en d'autres termes, des quantités de phosphore rouge proportionnelles aux volumes offerts à la transformation donnent toujours dans un même temps des quantités de phosphore ordinaire proportionnelles à ces mêmes volumes.

2° La transformation allotropique, de même que la dissociation, est caractérisée par l'existence d'une *limite* que l'on atteint en prenant l'un ou l'autre des deux systèmes inverses comme point de départ.

3° La *vitesse* de la transformation, déduite de la formule, sera comparée numériquement à celle qui résulte des expériences faites dans des espaces vides portés tout entiers à 447 degrés. Dès maintenant, on peut faire à cet égard les remarques suivantes :

Le changement qui s'opère dans la proportion des deux états allotropiques devient d'autant plus lent qu'on approche davantage de la limite.

Lorsqu'on part du phosphore rouge, les vitesses initiales sont proportionnelles aux poids de substance introduits : les tangentes aux courbes expérimentales satisfont à peu près à cette condition. Mais, en s'éloignant de l'origine du temps, les expériences, résumées par ces courbes, manifestent une perturbation due à la modification des surfaces. Ce phénomène secondaire, qui produit un maximum instable suivi d'une décroissance, sera analysé plus loin.

Lorsqu'on part du phosphore ordinaire, le phénomène est plus simple que dans le cas précédent, car les actions secondaires ne jouent plus qu'un rôle presque nul. Mais on trouve dès le début dans l'application de la formule une difficulté particulière; car pour $y = p$ elle donne $\frac{dy}{dt} = 0$.

---

et le réduit de V à $\left(V - \frac{P - Y}{d}\right)$, d étant la densité du phosphore rouge. Nous négligerons cette correction qui compliquerait inutilement les formules; elle n'a d'ailleurs quelque importance que pour des poids de phosphore rouge extrêmement grands.

Ainsi, en partant du phosphore ordinaire, il n'y aurait pas de raison pour que la transformation commençât : ce ne serait là du reste qu'un état instable; car dès qu'il y a du phosphore rouge formé, si petite qu'en soit la proportion, la transformation continue.

Cette anomalie, étrange au premier abord, n'a rien cependant que de conforme aux analogies les mieux établies du phénomène que nous étudions. Elle revient à dire que, si l'on a du phosphore ordinaire parfaitement pur, il faut pour le changer en phosphore rouge une action *excitatrice:* n'est-ce pas ce qu'on observe si souvent pour les réactions physiques ou chimiques caractérisées par un dégagement de chaleur? Dans les expériences de surfusion ou de sursaturation, il faut une parcelle de corps solide pour produire ce dégagement de chaleur et la solidification qui l'accompagne. Pour combiner à froid le chlore et l'hydrogène, un rayon de lumière suffit. — En pratique, le phosphore ordinaire contient toujours des quantités assez notables de phosphore insoluble dans le sulfure de carbone. D'ailleurs, avant de le porter à la température de 447 degrés, on le fait passer nécessairement par toutes les températures inférieures.

4° Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge avec un grand excès de cuivre, on peut admettre comme première approximation qu'il n'y a pas de phosphore ordinaire persistant et qu'il est absorbé par le cuivre aussitôt qu'il se forme. Il n'y a plus alors qu'à considérer une seule des deux actions inverses, et la formule se réduit à

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y).$$

5° Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge dans un appareil de condensation communiquant librement avec l'atmosphère, il arrive un moment où, dans la partie portée à 447 degrés, la vapeur atteint une tension égale à la pres-

sion atmosphérique. A partir de cet instant, cette tension reste constante; si l'on appelle h le poids par litre qui lui correspond, la réunion des deux actions inverses donne dès lors

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - bh(p - y).$$

§ V. — Perturbations.

Les lois auxquelles nous sommes arrivés peuvent être, comme toutes les lois physiques, soumises à des perturbations. Elles rendent compte du phénomène principal; mais, pour expliquer tous les détails des faits, il peut être souvent nécessaire de tenir compte d'actions secondaires qui se superposent à ce phénomène principal.

Dans le cas particulier du phosphore, une perturbation de ce genre résulte d'une modification de l'état des surfaces : lorsqu'on part du phosphore rouge, par le fait même de l'action principale, le phosphore rouge s'empâte progressivement, et les conditions initiales se trouvent changées.

Cette perturbation, démontrée par les expériences, n'est pas particulière à la transformation du phosphore : il s'en produit une plus ou moins analogue dans beaucoup d'autres réactions chimiques. Ainsi, en étudiant l'action du sulfate de baryte sur le carbonate de soude, et en montrant comment ce phénomène est limité par la réaction inverse, M. Malaguti appuie sur des déterminations numériques la remarque suivante : « Le seul fait de l'ébullition pro-
» longée peut contribuer à faire varier les résultats, en
» introduisant dans la marche du phénomène de nouvelles
» causes de perturbation, entre autres une augmentation
» d'adhérence entre particule et particule, et l'action
» toute mécanique du nouveau sel insoluble qui, servant
» d'enduit au sel insoluble primitif, l'abrite jusqu'à un

» certain point de l'action décomposante du premier sel » soluble (¹). »

De même pour le phosphore, le phosphore ordinaire se condense entre les particules de phosphore rouge ; puis, de liquide il devient solide, en se transformant lui-même en phosphore rouge : il relie ainsi entre elles les particules du phosphore rouge primitif, change l'état primitif des surfaces et introduit une véritable perturbation. Nous chercherons à déterminer numériquement la loi de cette action secondaire qui se superpose au phénomène principal.

DEUXIÈME PARTIE.

COMPARAISON AUX EXPÉRIENCES SUR LE PHOSPHORE.

La théorie qui précède doit être comparée numériquement et en détail aux résultats de l'expérience. Nous ferons porter cette comparaison sur les quantités transformées elles-mêmes et non plus sur les vitesses de transformation, parce que ce sont ces quantités transformées que donne directement l'expérience. La vitesse de transformation était la différence des vitesses des deux actions élémentaires inverses qui s'exercent simultanément. Au contraire, pour les quantités transformées, on n'aura plus en aucune façon la simple différence des lois des deux phénomènes élémentaires.

Dans l'exposé des résultats complexes fournis par le calcul, nous devons nettement distinguer les cas où l'action principale intervient à peu près seule, et ceux où elle est notablement modifiée par l'influence de l'action secon-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LI, p. 340.

daire due à un changement d'état des surfaces. Cette perturbation ne se fait sentir d'une manière sensible que lorsqu'on part du *phosphore rouge*.

§ I. — ÉTUDE DE L'ACTION PRINCIPALE.

Transformation en partant du phosphore ordinaire. — Nous avons obtenu d'après la théorie la formule

$$\frac{dy}{dt} = b(p-y)(l-y).$$

Cette équation différentielle s'intègre facilement par les méthodes connues. On a ainsi

$$-0{,}434\, b(p-l)t = \log\frac{y-l}{p-y} + \text{const.} \quad (^1).$$

La limite l est donnée directement par les expériences, qui ne laissent guère le choix qu'entre des nombres très-voisins de $3^{gr},6$. La valeur de b est donc en réalité la seule dont nous puissions disposer pour rapprocher les résultats de la théorie et ceux de l'expérience. D'après divers essais méthodiques, nous prendrons le nombre 0,0115. Ainsi

$$l = 3^{gr},6 \quad b = 0{,}0115 \quad \text{d'où} \quad a = bl = 0^{gr},0414.$$

Lorsqu'on part du phosphore ordinaire, l'action principale, ainsi exprimée, suffit sensiblement à expliquer les résultats de l'expérience. Cette concordance se rattache à ce fait bien constaté que le phosphore rouge formé prend alors

---

(1) La courbe représentée par cette équation a un centre au point $y = \frac{p+l}{2}$. Ce centre est également un point d'inflexion, et le coefficient angulaire de la tangente qui y est maximum a pour valeur $-\frac{b}{4}(p-l)^2$.

La courbe court entre les deux asymptotes $y = l$ et $y = p$.

immédiatement une très-grande compacité. A mesure que du phosphore rouge nouveau se produit, les conditions initiales ne sont donc pas sensiblement modifiées, comme cela a lieu lorsqu'on part du phosphore rouge. Les constantes l et b doivent ainsi être considérées ici comme sensiblement invariables (¹).

La constante introduite par l'intégration ne peut pas se déterminer par les conditions initiales. Nous avons déjà vu que pour $y = p$ on a $\frac{dy}{dt} = 0$, c'est-à-dire qu'avec du phosphore ordinaire rigoureusement pur l'action ne commencerait pas. D'ailleurs, lorsque s'établit la température de 440 degrés, il y a déjà du phosphore rouge formé en quantité très-notable, par suite des températures inférieures qui ont été nécessairement traversées auparavant (²). Nous devrons donc, pour chaque valeur de p, considérer comme donnés les résultats d'une expérience, c'est-à-dire un couple de valeurs de y et de t, et calculer ainsi la constante : pour chaque série, nous perdrons ainsi une expérience.

Les résultats de ces calculs sont les suivants :

(¹) On conçoit qu'il ne s'agit ici que d'une première approximation. A la rigueur, on pourrait appliquer, au cas où l'on part du phosphore ordinaire, l'analyse qui sera développée plus loin, pour le cas où l'on part du phosphore rouge, c'est-à-dire tenir compte de la loi de l'action secondaire. Mais, en se reportant à cette loi elle-même (§ II, p. 45), il est facile de concevoir comment elle aurait ici peu d'influence. Les variations de $\frac{db}{dt}$ et $\frac{dl}{dt}$ sont proportionnelles à y. Or, lorsqu'on part du phosphore ordinaire, y est au commencement de l'expérience très-considérable, puisqu'il est presque égal à p. Donc on arrivera *très-vite* pour b et l à des valeurs voisines des valeurs finales b_n et l_n que nous avons prises ci-dessus, et cela est d'autant plus vrai que l'on opérera sur de plus grandes quantités, c'est-à-dire que p sera plus grand.

(²) La quantité absolue du phosphore rouge formé pendant les températures comprises entre 230 et 447 degrés est assez petite si l'on part de faibles poids, et très-grande si p est grand.

Données.			Résultats.			
$p = 5^{gr},9$ (1)	$t = 8^h$, $y = 5^{gr},3$	t........	32^h	40^h		
		Expérience	$4^{gr},9$	$4^{gr},7$		
		Théorie...	4,98	4,86		
$p = 24^{gr}$ (2)	$t = 2^h$, $y = 7^{gr},0$	t........	8^h			
		Expérience	$4^{gr},40$			
		Théorie...	4,55			
$p = 30^{gr}$	$t = 2^h$, $y = 5^{gr},4$	t........	8^h	17^h	24^h	41^h
		Expérience	$3^{gr},9$ à 4^{gr}	$3^{gr},7$	$3^{gr},6$	$3^{gr},6$
		Théorie...	3,91	3,62	3,602	3,600

Les différences sont presque de même ordre que les erreurs possibles des expériences. On peut donc regarder la vérification comme très-suffisante, surtout si l'on remarque qu'il s'agit de représenter une fonction de deux variables.

Les courbes ci-contre expriment encore mieux cette comparaison. Les nombres de l'expérience, indiqués par une croix, se trouvent à très-peu près sur les courbes que donne la théorie.

---

(1) L'expérience, pour $t = 32^h$, a donné $y = 4,87$ avec $p = 5,60$. Avec $p = 5,90$, la valeur de y serait donc probablement supérieure à 4,9, c'est-à-dire plus rapprochée du nombre théorique.

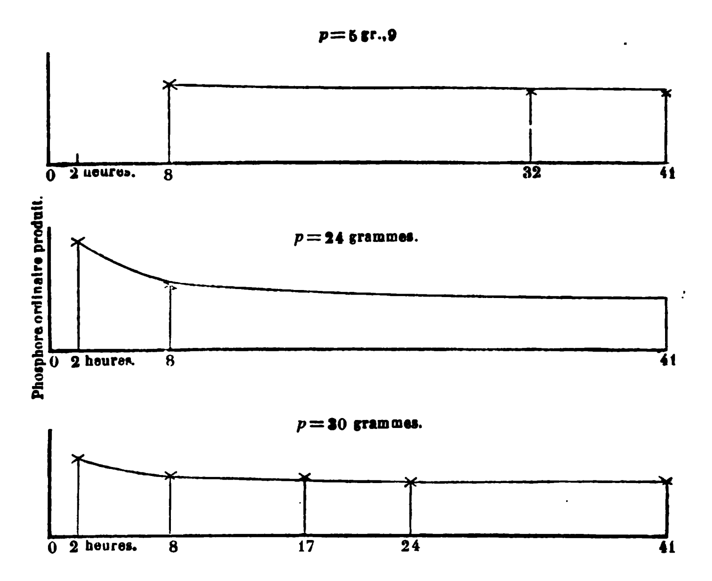
(2) La valeur ($t = 2$, $y = 7,0$) est déduite des expériences de M. Hittorf. La valeur ($t = 8$, $y = 4,40$) est déduite par interpolation de mes propres expériences.

Il n'y a plus concordance pour les expériences ci-dessous de M. Hittorf :

Données.		Résultats. t.	5 minutes.	$\frac{1}{2}$ heure	$\frac{3}{4}$ d'heure.
$p = 24^{gr}$..	$t = 2^h$..., $y = 7^{gr},0$.	Expérience...	$15^{gr},5$	$12^{gr},0$	$11^{gr},1$
		Théorie......	8,5	8,1	7,9

Ces divergences me paraissent sans importance, parce qu'elles s'appliquent aux premiers temps de la transformation. L'équilibre de température peut alors n'être pas bien établi. D'ailleurs, dans toutes les expériences faites en partant du phosphore ordinaire, les constantes b et l doivent, comme pour les expériences faites en partant du phosphore rouge, subir une variation avec le temps, et c'est surtout dans les premiers moments que doit ici se faire sentir cette variation.

Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire persistant dans 1 litre, au bout de différents temps, pour un même poids p de phosphore ordinaire introduit.



Echelles : 2 millimètres pour une heure et pour 1 gramme.

Les résultats de l'expérience sont indiqués par une croix.

Transformation du phosphore rouge en présence du cuivre. — 1° Supposons d'abord que cette série d'expériences réalise complétement la séparation des deux transformations inverses, c'est-à-dire que l'absorption du phosphore ordinaire par le cuivre puisse être considérée comme instantanée : c'est le cas où ce métal est en grand excès. On n'a plus alors à s'occuper que de la vitesse de transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire. *La transformation devient illimitée*, et la formule se réduit à

$$\frac{dy}{dt} = a_0(p-y);$$

d'où, en supposant que, pour $t = 0$, on ait $y = 0$

$$(3)\qquad \log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -0,434\,a_0 t.$$

Pour que cette formule fût rigoureusement vérifiée, il faudrait, en l'appliquant aux différents résultats, obtenir pour a une même valeur. Ce calcul, fait en tenant compte, par l'expérience, de l'influence des températures qui précèdent, 447 degrés, a donné (Mémoire expérimental, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIV, p. 177)

Pour $t = 2$ heures,	avec	$\frac{y}{p} = 0,47$		$a_0 = 0,28$
»	3	»	0,59	0,27
»	6	»	0,85	0,31

Ces nombres sont peu différents, et, par conséquent, la formule est à peu près vérifiée.

La valeur de la constante a_0 ainsi obtenue [1] est très-différente de celle à laquelle on est arrivé en partant du phosphore ordinaire; elle s'applique, en effet, au phosphore rouge à l'état de poudre mobile, non encore aggloméré par l'action inverse; aussi elle servira avec la même valeur pour les expériences faites en chauffant du phosphore rouge dans le vide.

Une autre vérification assez curieuse est celle qui s'applique à l'influence des températures antérieures à 440 degrés. Dans les conditions de l'expérience, les températures inférieures à 440 degrés avaient une durée d'environ une demi-heure, et correspondaient à une absorption égale à environ 7 pour 100 du poids du phosphore rouge. Ce ré-

(1) La valeur de a_0 la plus probable est 0,27, car les expériences relatives à une durée de trois heures sont les plus nombreuses, et elles conduisent tout au plus à

$$\frac{y}{p} = 0,59,\quad \text{d'où}\quad a_0 = 0,27.$$

sultat pouvait être calculé *a priori*, en admettant que a_0, pour l'ensemble de ces températures intermédiaires, ait une valeur *moyenne* égale à la moitié de sa valeur à 440 degrés, soit $\frac{1}{2}$ 0,30 = 0,15. La formule (3), en y introduisant ce nombre, donne pour $t = \frac{1}{2}$ le rapport $\frac{y}{p} = 0,072$ au lieu de 0,070 fourni par l'expérience [1].

2° En réalité, dans le cas le plus général, lorsqu'on chauffe du phosphore rouge en présence du cuivre, le phosphore ordinaire persiste avec une tension de vapeur notable malgré le métal. La vitesse d'absorption du cuivre est mise en opposition avec la vitesse de transformation du phosphore rouge.

Ce cas, plus complexe, peut à la rigueur être traité par le calcul (Note B, p. 358), mais plutôt à titre de recherche spéculative qu'au point de vue d'une comparaison sérieuse avec les expériences, car celles-ci sont plutôt qualitatives que quantitatives.

La présence d'une certaine tension persistante de phosphore ordinaire nécessite une correction pour le cas limite que nous avons étudié tout à l'heure, et où le cuivre se trouve en grand excès [2]; mais, en fait, cette tension per-

---

(1) L'expérience a donné 0,06 et 0,07 (*Mémoire expérimental*, p. 177). On s'explique facilement que la valeur moyenne adoptée pour a_0 conduise à un nombre un peu plus grand que la réalité; en effet, ce coefficient croît avec la température, non pas uniformément, mais à la manière de la tension des vapeurs.

(2) Soit h le poids par litre correspondant à la tension persistante. L'action inverse, c'est-à-dire le changement du phosphore ordinaire en phosphore rouge, peut se produire, quoique d'une manière beaucoup moins prononcée que si l'action du cuivre n'y mettait pas obstacle. On doit donc admettre la formule complète

$$\frac{dy}{dt} = a_0(p-y) - b_0 h(p-y) = (a_0 - b_0 h)(p-y).$$

Si h était constant et connu, on pourrait, au moyen de cette formule, déterminer la valeur exacte de a_0 et s'en servir pour calculer à l'avance les résultats de l'expérience d'une manière plus précise. Ainsi supposons qu'on

sistante est variable de grandeur et n'a pas été déterminée d'une manière précise. D'ailleurs la vapeur de phosphore produite étant continuellement en mouvement pour aller se combiner au cuivre, les conditions de l'expérience ne sont pas tout à fait les conditions théoriques.

On voit donc qu'il restera toujours dans la valeur de la constante a_0 une certaine indétermination que nous chercherons à lever en nous occupant du phosphore rouge chauffé dans le vide. On doit se borner, pour la présente série, à la vérification générale, relative au cas limite étudié tout à l'heure.

Transformation en partant du phosphore rouge. — Reprenons la formule générale

$$\frac{dy}{dt} = a(p-y) - by(p-y)$$

et déterminons la constante de l'intégration de manière que pour $t=0$ on ait $y=0$. En posant $l=\frac{a}{b}$, il vient

$$-0,434\,b(p-l)\,t = \log\frac{l-y}{p-y} - \log\frac{l}{p}.$$

Les tangentes à l'origine ont pour coefficients angulaires ap; on tend vers la limite d'autant plus vite qu'on part d'un poids p plus considérable.

L'expérience vérifie ce résultat d'une manière générale,

---

prenne, comme on le fera plus loin, $b_0 = 0,057$, et qu'on admette pour h une valeur moyenne de 1 gramme par litre, il viendra

$$a_0 - b_0 h = a_0 - 0,057 = \frac{\left(\frac{dy}{dt}\right)}{p-y}.$$

On a trouvé tout à l'heure pour la valeur de cette fraction (c'est-à-dire pour a_0 en supposant $h=0$) le nombre 0,27. Il en résulterait donc

$$a_0 = 0,27 + 0,057 = 0,327.$$

mais elle montre que le phénomène est compliqué par une action secondaire. Voyons seulement ici comment cette circonstance doit agir pour déformer la courbe représentée par l'équation précédente.

La perturbation est due à une modification de l'état des surfaces; il se dépose continuellement sur le phosphore rouge primitif du nouveau phosphore rouge formé aux dépens du phosphore ordinaire, et ce dépôt produit un empâtement progressif. Cette modification amène dans les valeurs primitives (a_0, b_0) des constantes a et b des variations progressives et continues; elles finissent ainsi par prendre les valeurs (a_n, b_n) qu'elles ont dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire, et où l'état de compacité presque complète est atteint dès le début. L'effet de ces variations se manifeste surtout pour les grandes valeurs de p, en faisant redescendre y au-dessous du maximum d'abord atteint; mais les variations elles-mêmes de a et b doivent évidemment se produire dans toute l'étendue de l'expérience à partir de l'origine du temps.

Au premier instant, il n'y a pas encore de phosphore ordinaire produit; le terme $by(p-y)$ disparaît et l'on a pour le premier élément de temps

$$\frac{dy}{dt} = a_0(p-y).$$

Dès que l'action a commencé, le phosphore ordinaire se transforme à son tour, quoique pour une fraction très-minime, en phosphore rouge, et il faut prendre l'équation complète

$$\frac{dy}{dt} = a_1(p-y) - b_1y(p-y) = b_1(p-y)\left(\frac{a_1}{b_1} - y\right).$$

En partant ainsi d'une valeur déterminée de p, on arrive généralement à une limite supérieure λ_p, lorsque les constantes a_p et b_p satisfont à la relation $\frac{a_p}{b_p} = y$.

Mais comme a et b continuent à diminuer, *ce maximum n'est pas stable*, et l'on redescend peu à peu vers la limite $l_n = 3^{gr},6$ correspondant aux valeurs finales (a_n, b_n) précédemment adoptées pour le phosphore ordinaire. Dans les derniers instants, la transformation est donc régie par la formule

$$\frac{dy}{dt} = a_n(p-y) - b_n y(p-y).$$

La courbe expérimentale court donc en réalité entre les deux courbes théoriques

$$\frac{dy}{dt} = a_0(p-y)$$

et

$$\frac{dy}{dt} = a_n(p-y) - b_n y(p-y).$$

La grandeur du maximum instable et la rapidité avec laquelle il est atteint dépendent de la rapidité avec laquelle se modifient les constantes a et b, c'est-à-dire avec laquelle le phosphore ordinaire déjà produit se change en phosphore rouge.

Ainsi, quelles que soient les hypothèses faites sur les valeurs de a et b, on ne peut pas, au moyen d'un seul couple de ces constantes (¹), représenter tout l'ensemble des phénomènes. Il faut nécessairement déformer les courbes d'une manière progressive et continue, c'est-à-dire faire intervenir, comme nous le ferons bientôt, la loi de l'action secondaire qui se superpose à l'action principale.

Transformation du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation. — Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation qui communique avec l'atmosphère, l'expérience comprend

---

(¹) Avec $a = 0,192$ et $b = 0,04$, on représente tant bien que mal la transformation réelle, mais seulement jusque vers sa limite supérieure.

deux phases distinctes : elles sont déterminées par le moment où la vapeur de phosphore ordinaire a atteint une tension égale à la pression extérieure.

Dans la première partie de l'expérience, le ballon se remplit peu à peu de vapeurs de phosphore ; la formule applicable est, comme précédemment,

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - by(p - y).$$

Dès que, conformément à cette loi, le phosphore ordinaire a atteint une tension égale à la pression atmosphérique, il continue à se former, mais il sort du ballon en gardant dans celui-ci une tension sensiblement constante. Soit h le poids de 1 litre de vapeur de phosphore à 440 degrés et à la pression atmosphérique considérée (soit $2^{gr},12$ pour 760 millimètres) ; on a l'équation

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - bh(p - y) = (p - y)(a - bh).$$

Les deux courbes se raccordent tangentiellement pour $y = h$. En général, *la transformation est illimitée.*

Comme précédemment, tout le phénomène se ramène à ce qui se passe dans un volume de 1 litre.

On peut remarquer que, si la pression atmosphérique était très-considérable et correspondait à une valeur H de h plus grande que $\frac{a}{b}$, il n'y aurait pas de phosphore ordinaire sortant du ballon ; au moins il n'en pourrait pas être chassé par le seul effet d'un léger excès de pression qui lui fût propre. La tension de vapeur du phosphore ordinaire dans le ballon ne pourrait même jamais atteindre la pression atmosphérique correspondant à H ; il se changerait de nouveau en phosphore rouge à mesure qu'il se formerait. Pour chaque température, il existe donc une certaine pression atmosphérique, *au delà de laquelle le phosphore rouge est complétement stable,* sauf à devenir

plus compacte par la formation incessante de phosphore ordinaire. De là l'avantage, dans la fabrication du phosphore rouge, d'opérer sous une certaine pression.

Avec de petits poids de phosphore rouge, par exemple lorsque p est inférieur à h, il ne sort pas de phosphore ordinaire du ballon, ou du moins il n'en peut pas sortir par l'effet d'un léger excès de pression propre à la vapeur.

En réalité, la formule qui vient d'être discutée doit différer de l'expérience pour plusieurs raisons :

1° La pression atmosphérique peut rendre le dégagement de la vapeur de phosphore un peu moins rapide qu'il ne serait dans le vide.

2° Les dispositions purement expérimentales au moyen desquelles se produit la condensation peuvent, ou retarder la sortie du phosphore ordinaire du ballon, ou, au contraire, l'accélérer en produisant une sorte d'aspiration.

3° L'action principale est compliquée par une action secondaire, comme pour la formation du phosphore rouge dans le vide. La vérification numérique ne pourra donc se faire qu'en tenant compte de cette perturbation, de cet empâtement, quoiqu'il se fasse sentir d'une manière beaucoup moins prononcée que pour les expériences faites dans le vide.

§ II. — Étude de la perturbation.

Nous avons vu que, dans toutes les expériences où le phosphore rouge est pris comme point de départ, l'action principale, étudiée jusqu'ici, ne suffit pas pour expliquer tous les détails des phénomènes. Une perturbation s'introduit : elle est corrélative du dépôt continuel que forme, sur le phosphore rouge primitif, le nouveau phosphore rouge produit aux dépens du phosphore ordinaire. *La loi de cette action secondaire est tout à fait indépendante de celle de l'action principale :* elle nécessite une

hypothèse spéciale dont la théorie développée jusqu'ici n'est en aucune façon solidaire.

Loi de la perturbation produite par l'empâtement du phosphore rouge. — Revenons à la formule qui nous a servi de point de départ :

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - by(p - y).$$

Dans cette formule, a est la quantité de phosphore ordinaire qui serait produite pendant l'unité de temps par 1 gramme de phosphore rouge ; b est la quantité de phosphore ordinaire transformée en phosphore rouge dans l'unité de temps par 1 gramme de phosphore ordinaire mis en vapeur, dans un espace de 1 litre, en présence de 1 gramme de phosphore rouge. En réalité, a et b se modifient continuellement, car le dépôt continuel du nouveau phosphore rouge à la surface du phosphore rouge primitif empâte progressivement cette substance : il en change non-seulement l'état de division, mais encore la compacité [1]. Les particules de phosphore rouge *se soudent* entre elles et se recouvrent d'une cer-

[1] Si l'action secondaire modifiait seulement l'état de division du phosphore rouge, la vitesse de transformation serait modifiée sans que la limite $\frac{a}{b}$ pût changer. En effet, soit S la surface libre; comme, dans un système non homogène, tout se rapporte à cette surface libre, on peut poser

$$\frac{dy}{dt} = AS - ByS,$$

équation où la limite de y est indépendante de la valeur de S.

Or l'expérience montre que la limite $\frac{a}{b}$ est elle-même modifiée; il y a donc en outre, comme on le constate, un changement de compacité; l'épaisseur active à la surface de chaque particule de phosphore rouge se modifie à mesure qu'il s'y dépose du nouveau phosphore rouge plus cohérent, et l'influence de cette plus grande compacité ne se fait pas sentir de la même manière pour les deux actions inverses.

Notre formule tient compte en bloc de ces deux modifications de l'état de division et du degré de compacité du phosphore rouge.

taine épaisseur de phosphore rouge qui devient de plus en plus dur. Elles n'agissent plus alors aussi aisément sur le phosphore ordinaire ambiant : elles-mêmes reçoivent moins facilement l'action de la source de chaleur, émettent moins facilement au dehors les vapeurs de phosphore ordinaire qui tendraient à se former à leurs dépens. Il faut tenir compte en bloc de tous ces effets.

En définitive, la variation des constantes a et b dans le temps dt dépend essentiellement de l'épaisseur du phosphore qui, pendant l'unité de temps, vient se condenser à la surface de chaque particule de phosphore rouge en se changeant lui-même en phosphore rouge. Or, d'après la formule $\frac{dy}{dt} = a(p-y) - by(p-y)$, la quantité de phosphore ordinaire qui pendant l'unité de temps se change ainsi en phosphore rouge est $by(p-y)$; sur chaque unité de poids du phosphore rouge existant au temps t, il se dépose donc une quantité de phosphore rouge nouveau égale à $\frac{by(p-y)}{p-y} = by$. Donc c'est à cette quantité que sont proportionnelles les variations des constantes a et b, et l'on peut poser

$$\frac{da}{dt} = \mathrm{M}\ by, \quad \frac{db}{dt} = \mathrm{N}\ by.$$

D'ailleurs l'expérience montre que, lorsque le phosphore rouge nouveau déposé sur les particules de phosphore rouge primitif a atteint une certaine épaisseur, une certaine dureté, les constantes a et b devenues alors a_n et b_n n'éprouvent plus de changement sensible (¹). Nous admettrons

(¹) On pourrait encore supposer que la variation de a et de b se poursuit, quoique avec une excessive lenteur, jusqu'à ce qu'on ait $a = 0$ et $b = 0$. Alors les formules qui expriment la perturbation deviendraient, par exemple,

$$\frac{da}{dt} = -\alpha aby \quad \text{et} \quad \frac{db}{dt} = -\beta b^2 y.$$

Cette hypothèse reviendrait à dire que l'empâtement du phosphore rouge

d'après cela que $\frac{da}{dt}$ et $\frac{db}{dt}$ contiennent $(a - a_n)$ et $(b - b_n)$ en facteur; on peut donc écrire

$$\frac{da}{dt} = -\alpha(a - a_n)by, \quad \frac{db}{dt} = -\beta(b - b_n)by$$

α et β étant des constantes numériques à déterminer.

Telle est la loi que nous prendrons pour l'action secondaire. Il ne nous reste plus qu'à en superposer les effets à ceux de l'action principale pour comparer la théorie à l'expérience.

Transformation en partant du phosphore rouge chauffé dans le vide. — Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge dans un espace vide, porté tout entier à 440 degrés, la transformation, considérée comme dépendant à la fois de l'action principale et de l'action secondaire, est régie par les trois équations simultanées

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - by(p - y),$$

$$\frac{da}{dt} = -\alpha by(a - a_n),$$

$$\frac{db}{dt} = -\beta by(b - b_n).$$

Ces équations contiennent six constantes a_n, b_n, α, β, et enfin les valeurs initiales a_0, b_0, de a et b. Mais ces con-

---

n'a d'autre limite que celui où il serait réduit à l'état d'une seule masse absolument dure et compacte, aussi imperméable par exemple qu'une boule d'acier fondu. Il n'y aurait plus alors de véritable limite; seulement pour arriver à une tension presque nulle il faudrait chauffer pendant un temps vraiment inabordable à l'expérience.

J'ai soumis cette hypothèse à des vérifications numériques détaillées. Les résultats auxquels elle conduit sont trop différents, et dans le détail et dans leurs allures générales, de ceux que donne l'expérience.

stantes sont loin d'offrir la latitude que laisserait une simple formule empirique. En effet :

1° Les expériences faites en partant du phosphore ordinaire ont déterminé complétement a_n et b_n

$$(a_n = 0,0414 \quad \text{et} \quad b_n = 0,0115).$$

2° Les expériences où le phosphore rouge est chauffé en présence du cuivre ont déjà déterminé a_0, sinon d'une manière absolue, au moins d'une manière très-approximative : a_0 est voisin de 0,30.

3° Les constantes b_0, α et β restent ainsi seules disponibles pour arriver à une représentation exacte des expériences où le phosphore rouge est chauffé seul, soit dans le vide, soit en présence d'un appareil de condensation. La discussion de la première de ces deux séries montre très-vite que α doit être très-peu différent de β : l'inégalité de ces deux constantes ne peut donc guère être utilisée, et l'on n'a plus ainsi que deux nombres arbitraires, b_0 et $\alpha = \beta$.

D'après une discussion détaillée [1], j'ai adopté, comme très-rapprochés des valeurs définitives, les nombres suivants :

$$a_0 = 0,31, \quad b_0 = 0,0572, \quad \text{d'où} \quad \frac{a_0}{b_0} = 5,420,$$

$$a_n = 0,0414, \quad b_n = 0,0115, \quad \text{d'où} \quad \frac{a_n}{b_n} = 3,600,$$

$$\alpha = \beta = 2,8.$$

Ainsi *la transformation tend vers une limite incessamment variable,* égale à $5^{gr},420$ au commencement et à $3^{gr},6$ seulement à la fin.

---

[1] *Voir* la Note C, p. 360.

Dans le résumé du présent Mémoire présenté à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 23 octobre 1871), j'avais pris, comme première approximation :

$$a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06018$$
$$a_n = 0,0414 \quad b_n = 0,0115$$
$$\alpha = \beta = 1,5$$

Les trois équations simultanées qui déterminent la marche du phénomène ne sont pas intégrables; mais le calcul, si laborieux qu'il soit, peut se faire par quadratures successives ([1]). Les résultats ainsi obtenus sont comparés avec ceux de l'expérience, soit par les tableaux numériques, soit par les courbes ci-dessous

$p = 1^{gr},8.$

t	2^h	8^h	39^h	55^h
y (théorie)....	$0^{gr},76$	$1^{gr},42$	$1^{gr},72$	$1^{gr},75$
y (expérience)..	0,80	1,33	1,72	1,77?

$p = 4^{gr},9.$

t	2^h	8^h	20^h	39^h	55^h	83^h
y (théorie)... .	$1^{gr},81$	$2^{gr},97$	$3^{gr},34$	$3^{gr},46$	$3^{gr},50$	$3^{gr},53$
y (expérience)..	1,62	2,90	3,07?	3,30	3,20([2])	3,32?

$p = 7^{gr},8.$

t	8^h
y (théorie)................	$3^{gr},77$
y (expérience)..............	3,60

([1]) *Voir* à ce sujet la Note C, p. 360.

On a supposé dans le calcul que pour $t = 0$ on a $y = 0$. On n'a donc pas tenu compte de l'influence des températures antérieures à 440 degrés que l'appareil traverse nécessairement pendant l'échauffement. En effet, cette influence, très-considérable lorsqu'on part du phosphore ordinaire, est au contraire très-faible lorsqu'on part du phosphore rouge.

On pourrait à la rigueur l'évaluer approximativement en connaissant le temps qui, dans les conditions de l'expérience, était nécessaire après la fusion du bain de soufre, pour atteindre la température de 447 degrés. Ce temps était, dans mes expériences, de 20 à 30 minutes environ. Les constantes a et b sont nulles à 230 degrés et augmentent progressivement jusqu'à 440. Une durée de 20 minutes aux températures antérieures à 440 degrés équivaut donc tout au plus à une durée de 10 minutes à 440 degrés. Les temps réels pourraient donc être augmentés d'environ 10 minutes. La correction ainsi obtenue est toujours très-faible.

([2]) Le nombre $3^{gr},20$ pour $p = 4^{gr},9$ et $t = 55$ heures est la moyenne de trois dosages faits en pesant le phosphore rouge résidu, en pesant le phosphore ordinaire et en le dosant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. L'un de ces dosages donnerait $3^{gr},30$ au lieu de $3^{gr},20$.

$p = 16^{gr},0.$

t.............	2^h	8^h	13^h	30^h	54^h
y (théorie).....	$3^{gr},86$	$4^{gr},46$	$4^{gr},23$	$3^{gr},732$	$3^{gr},61$
y (expérience)..	3,67	4,60 (1)	4,02	4,03	3,60?

$p = 30^{gr},0$ (2).

t............	2^h	8^h	$23^h \frac{1}{2}$	32^h	47^h
y (théorie).....	$4^{gr},78$	$4^{gr},41$	$3^{gr},73$	$3^{gr},65$	$3^{gr},61$
y (expérience)..	4,75	4,40	3,93	3,74	3,72

$p = 100^{gr},0.$

t...........................	8^h
y (théorie)..................	$4^{gr},207$
y (expérience)..............	4,20 (3)

$p = 1000^{gr},0.$

t............	8^h	
y (théorie)....	$4^{gr},16$	Le résultat de l'expérience ne doit être
y (expérience).	3,5??	considéré que comme un minimum.

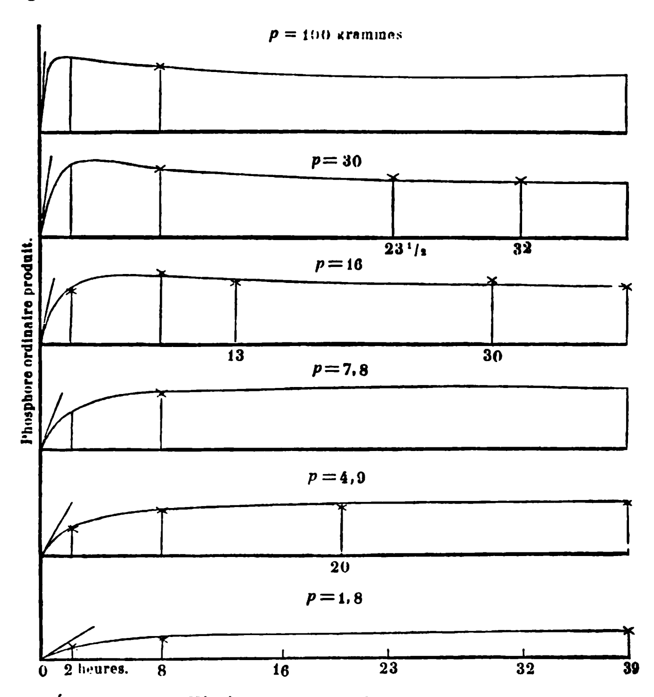
(1) L'une des expériences citées à la page 147 du Mémoire expérimental a donné $4^{gr},45$.

(2) D'après M. Hittorf, en chauffant pendant 35 minutes $31^{gr},24$ de phosphore rouge par litre, on obtient $4^{gr},54$ de phosphore ordinaire.

Le calcul appliqué à $p = 30^{gr}$ ne donne pour 35 minutes que $y = 3^{gr},19$ mais l'influence des températures antérieures à 440 degrés rend ici la comparaison avec la théorie fort incertaine, puisqu'il s'agit d'un temps très-petit.

(3) Les résultats de l'expérience ont varié de $4^{gr},05$ à $4^{gr},25$.

Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire produites au bout de différents temps, à 440 degrés, par une quantité constante de phosphore rouge.



Échelles : 2 millimètres pour une heure et pour 1 gramme.
Les résultats de l'expérience sont indiqués par une croix.

Les différences entre les résultats de l'expérience et ceux de la théorie ne dépassent guère l'incertitude résultant de l'expérience elle-même, puisque les erreurs peuvent y atteindre $0^{gr},15$ environ. On pourrait d'ailleurs diminuer ces différences soit par une approximation plus grande dans les calculs opérés de proche en proche, soit par de légers remaniements dans les valeurs des constantes. Quoi qu'il en soit, la théorie rend compte de la manière la plus nette du *maximum instable* que constate l'expérience pour

les grandes quantités de phosphore rouge. D'après les calculs, le maximum serait :

Pour $p =$	$4^{gr},9$........	$3^{gr},60$	Max. stable.
—	7,8........	3,93	Max. instable.
—	16..........	4,51	Id.
—	30....	4,88	Id.
—	100...	5,21	Id.
—	1000..........	5,39	Id.

Transformation du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation. — Les considérations développées au sujet du phosphore rouge chauffé dans le vide sont exactement applicables au cas où le phosphore rouge est chauffé à la pression atmosphérique, en présence d'un appareil de condensation; seulement les difficultés expérimentales déjà signalées devront rendre la comparaison moins sévère que pour la série précédente.

Les expériences se rapportent à la pression atmosphérique ordinaire; celle-ci étant supposée de 760 millimètres, le poids h de vapeur de phosphore ordinaire qui remplit un espace de 1 litre est théoriquement de $2^{gr},12$. Tant que cette quantité n'est pas atteinte, la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire suit les mêmes lois que dans un espace vide porté tout entier à 440 degrés : les calculs précédents sont donc applicables. Dès que y est devenu égal à $2^{gr},12$, on doit prendre l'équation

$$\frac{dy}{dt} = a(p-y) - 2,12\, b\,(p-y),$$

et y joindre les relations

$$\left\{\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= -\alpha b \,.\, 2,12 \,.\, (a - a_n) \\ \frac{db}{dt} &= -\beta b \,.\, 2,12 \,.\, (b - b_n). \end{aligned}\right.$$

Ce sont les équations qui expriment la loi de la perturbation, quand la tension de la vapeur de phosphore reste constante et correspond à un poids par litre de $2^{gr},12$.

On peut, au moyen de ces trois équations simultanées, suivre le phénomène numériquement dans toute son étendue [1]. Elles montrent que l'influence de la perturbation se fait sentir d'une manière très-notable, quoique beaucoup moins sensible que dans les expériences ordinaires où rien n'empêche le phosphore ordinaire de prendre sa tension maximum.

La comparaison entre les résultats de l'expérience et ceux de la théorie est exprimée soit par les nombres, soit par les courbes ci-dessous [2] :

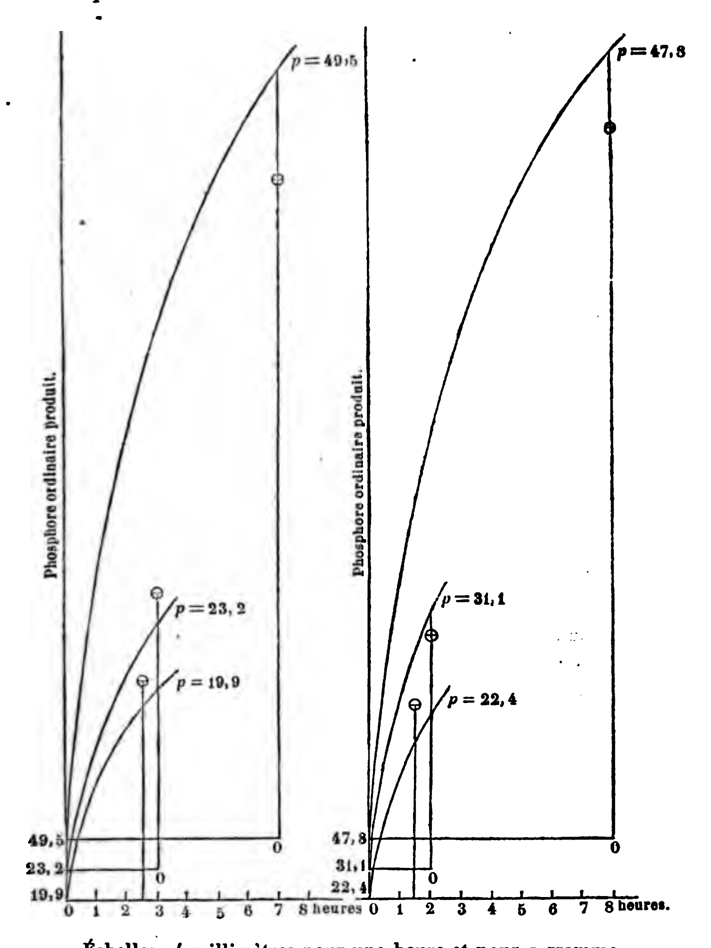
p...........	$49^{gr},5$	$47^{gr},8$	$31^{gr},1$	$23^{gr},2$	$22^{gr},4$	$19^{gr},9$
t...........	7^{h}	8^{h}	2^{h}	3^{h}	$1^{h}\frac{1}{2}$	$2^{h}\frac{1}{2}$
y (expérience)	$21^{gr},9$	$23^{gr},6$	$7^{gr},7$	$9^{gr},2$	$6^{gr},4$	$7^{gr},3$
y (théorie)...	25,48	25,92	8,53	8,24	5,24	6,46

On voit que la *transformation est indéfinie*, tandis que dans un espace vide, chauffé tout entier à la même température, elle était essentiellement limitée.

(1) *Voir* la Note C, p. 360.

(2) Il faut remarquer que la quantité y inscrite pour le phosphore ordinaire est le total de celui qui est resté dans le ballon et de celui qui en est sorti par distillation.

Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire produit au bout de différents temps, à 440 degrés, par une quantité constante de phosphore rouge chauffé en présence d'un appareil de condensation, à la pression de l'atmosphère.



Échelles : 4 millimètres pour une heure et pour 1 gramme.

Les résultats de l'expérience sont indiqués par un petit cercle.

Les axes des abscisses ont été placés les uns au-dessous des autres pour les différentes valeurs de p.

Chaque courbe est en réalité formée de deux courbes distinctes qui se raccordent tangentiellement pour $y = 2^{gr},12$.

Ici les divergences sont beaucoup plus considérables que celles auxquelles on est conduit pour le cas du phosphore rouge chauffé dans un espace vide porté tout entier à une même température. Il n'y a pas lieu de s'étonner de ces anomalies; les expériences de cette seconde série sont moins nombreuses et moins soignées que celles de la première; de plus, il existe des différences notables entre les conditions réalisées par l'expérience et les conditions théoriques supposées dans l'établissement des formules: ainsi, suivant la disposition même de l'appareil de condensation, la sortie des vapeurs de phosphore peut être retardée, mais elle peut être au contraire accélérée par une sorte d'aspiration [1]. Quoi qu'il en soit, on voit que dans ces phénomènes si complexes la théorie est un guide très-utile et très-sûr.

Résumé des résultats de la théorie pour la transformation du phosphore rouge. — En résumé, la théorie adoptée pour la transformation du phosphore rouge conduit, d'accord avec l'expérience, aux conclusions principales suivantes :

---

(1) En poussant les choses à l'extrême, supposons qu'on se serve d'un réfrigérant ascendant, semblable à ceux des expériences de chimie organique : le phosphore ordinaire formé retomberait continuellement dans l'appareil chauffé à 440 degrés et s'y changerait de nouveau en phosphore rouge. Il s'établirait alors dans le ballon une tension de vapeur de phosphore notablement supérieure à la pression atmosphérique caractérisée par le nombre h.

Au contraire, supposons que l'appareil de condensation soit un réfrigérant descendant parfaitement disposé, mais relié à l'appareil chauffé à 440 degrés par un tube très-étroit, dont le phosphore en se condensant puisse occuper toute la section. Il pourra se faire que les condensations successives et périodiques de la vapeur de phosphore qui sort du ballon provoquent dans celui-ci, périodiquement, des vides partiels, d'où résulterait une tension moyenne correspondant à des nombres moindres que h.

On doit remarquer encore que, dans toutes les expériences, il rentre dans le ballon une certaine quantité du gaz extérieur, et que dans le calcul on n'en a point tenu compte, puisque, pour ramener à un volume de 1 litre, on a pris le volume entier du ballon.

1° Transformation d'autant plus rapide qu'on est parti de quantités plus grandes de phosphore rouge.

2° Existence d'une limite définitive vers laquelle tend la transformation, dans un espace limité.

3° Existence d'un maximum instable précédant cette limite stable lorsqu'on part de grandes quantités de phosphore rouge.

4° Transformation encore lente, mais indéfinie, lorsque le phosphore rouge est chauffé en présence d'un appareil de condensation.

Les résultats du calcul déjà cités suffisent pour prévoir approximativement les quantités de phosphore ordinaire fourni par un poids donné de phosphore rouge au bout d'un temps quelconque. Toutefois, comme ces résultats ont surtout été présentés de manière à les comparer avec les expériences, je les résume dans le tableau suivant :

Phosphore ordinaire produit par le phosphore rouge chauffé dans un espace vide de 1 litre porté à 440 degrés.

VALEURS DE p....	1gr,8	4gr,9	7gr,8	16gr	30gr	100gr	1000gr
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
$t =$ ½ heure........	0,25	0,66	1,00	1,85	2,96	4,96	5,28
1 »	0,46	1,15	1,70	2,89	4,08	5,20	5,12
2 »	0,76	1,81	2,56	3,86	4,78	5,02	4,92
5 »	1,23	2,65	3,49	4,49	4,72	4,52	4,45
8 »	1,42	2,97	3,77	4,46	4,41	4,21	4,16
10 »	1,49	3,09	3,85	4,38	4,24	//	//
15 »	1,59	3,25	3,93	4,14	3,95	//	//
20 »	1,63	3,34	//	3,95	3,79	//	//
30 »	1,70	3,42	//	3,73	3,66	//	//
40 »	1,73	3,46	//	3,69	3,62	//	//
50 »	1,74	3,49	//	3,61	3,61	//	//
Valeur du maximum.	1,80	3,60	3,930	4,512	4,882	5,211	5,390
t corresp. au maxim.	∞	∞	15h,57	5h,81	2h,76	0h,90	0h,12

Phosphore ordinaire produit par le phosphore rouge chauffé a 440 degrés dans un espace de 1 litre en présence d'un appareil condensateur.

VALEURS DE p....	19gr,9	22gr,4	23gr,2	31gr,1	47gr,8	49gr,5
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
$t = \frac{1}{4}$ d'heure....	1,26	1,43	1,32	1,87	2,64	2,72
$\frac{1}{2}$ »	2,21	2,42	2,49	3,16	4,56	4,70
1 »	3,58	3,97	4,09	5,32	7,82	8,08
$1\frac{1}{2}$ »	4,72	5,24	5,40	7,06	10,47	10,85
2 »	5,65	"	6,50	8,53	12,75	13,19
$2\frac{1}{2}$ »	6,46	"	7,43	"	14,67	15,18
3 »	"	"	"	"	16,35	16,91
4 »	"	"	"	"	19,10	19,76
5 »	"	"	"	"	21,32	22,04
6 »	"	"	"	"	23,13	23,90
7 »	"	"	"	"	24,65	25,48
8 »	"	"	"	"	25,92	26,81

§ III. Aperçus sur l'influence de la température.

Les expériences que j'ai décrites ne sont relatives qu'à une seule et même température, celle de 440 degrés. Il semble néanmoins permis d'étendre les considérations précédentes aux autres températures auxquelles a lieu la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore. Cette étude, toute hypothétique qu'elle soit, peut donner des aperçus utiles pour de nouvelles recherches.

Admettons donc d'une manière générale que la transformation allotropique du phosphore, à une température donnée, soit soumise, pour sa vitesse, à une loi de la forme suivante

$$(1) \qquad \frac{dy}{dt} = a(p-y) - by(p-y) = b(p-y)(l-y).$$

Pour chaque température, a et b seront des constantes

(sauf les perturbations analogues à celles qui ont lieu à 440 degrés).

Les expériences de M. Hittorf [1], relatives à des températures autres que 440 degrés, permettent de prendre une idée approximative des variations que subissent les constantes a et b avec la température. En appliquant la formule aux résultats obtenus par M. Hittorf à 358 degrés et à 530 degrés, on obtient pour a, b ou l des nombres voisins des suivants:

A 358 degrés....	$b_0 = 0,008$	$l = 1^{gr},2$	d'où	$a_0 = 0^{gr},0096$
A 530 degrés....	$b_0 = 0,21$	$l = 20,0$	»	$a_0 = 4,2$

[1] Voir *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, année 1865. J'ai cité en totalité les déterminations de M. Hittorf, dans mes Études expérimentales sur la transformation allotropique du phosphore. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 201.)

Les valeurs des constantes ont été calculées de la manière suivante :

Température de 530 *degrés.* — D'après M. Hittorf, 25 grammes de phosphore rouge par litre donnent, en une demi-heure, $15^{gr},47$ de phosphore ordinaire, et 25 grammes de phosphore ordinaire laissent en deux heures et demie $20^{gr},36$ de phosphore rouge. La limite l doit être intermédiaire entre ces deux nombres, $15^{gr},47$ et $20^{gr},36$. Nous prendrons $l = 20$.

Pour avoir b, nous appliquerons aux 25 grammes de phosphore rouge chauffé une demi-heure l'équation intégrale de la formule (1); tout y est connu, excepté b.

Température de 358 *degrés.*— Appliquons la formule $\frac{\Delta y}{\Delta t} = b(p-y)(l-y)$ aux expériences suivantes :

$12^{gr},9$ de phosphore rouge par litre donnent en une heure $0^{gr},10$ de phosphore ordinaire;

$15^{gr},14$ de phosphore ordinaire par litre laissent en une heure $6^{gr},93$ de phosphore ordinaire persistant;

$15^{gr},15$ de phosphore ordinaire par litre laissent en six heures un quart $5^{gr},45$ de phosphore ordinaire persistant.

La première expérience donne une première équation; les deux autres réunies en fournissent une seconde. On en tire les valeurs des deux inconnues b et l.

Dans toutes ces considérations, je néglige à dessein la perturbation produite par l'empâtement du phosphore rouge. Les changements que cette action secondaire introduit dans la valeur des constantes doivent être d'autant plus lents que la température est moins élevée. Ils peuvent se faire sentir même lorsqu'on prend le phosphore ordinaire comme point de départ.

Mes propres expériences donnent approximativement :

A 440 degrés.... $b_0 = 0,06$ $l_0 = 5,4$ d'où $a_0 = 0,3$.

Enfin, puisque d'après M. Schroetter le phosphore ordinaire ne commence à se transformer en phosphore rouge que vers 230 degrés, et qu'à cette température la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire est inappréciable, on a sensiblement:

Au-dessous de 230 degrés ou 260 degrés } $b = 0$ $l = 0$ d'où $a = 0$.

Quelque grossière que puisse être l'approximation, ces nombres suffisent pour montrer que les constantes a, b et l croissent très-rapidement avec la température, d'une manière analogue aux forces élastiques des vapeurs ([1]).

([1]) Ces considérations pourraient être étendues aux phénomènes de dissociation. Nous sommes arrivés à représenter leur vitesse et leur limite en analysant les deux actions élémentaires inverses de combinaison et de décomposition qui tendent à s'y équilibrer. Il est assez probable que la tendance à la décomposition, aussi bien que la tendance à la combinaison, augmentent toutes deux avec la température, d'une manière continue. Quant à la tension limite, qui dépend du rapport de ces deux coefficients, il arrivera généralement qu'elle augmentera d'une manière continue avec la température; c'est ce qui se présente dans la plupart des cas de dissociation (carbonate de chaux; expériences de M. Isambert, etc.).

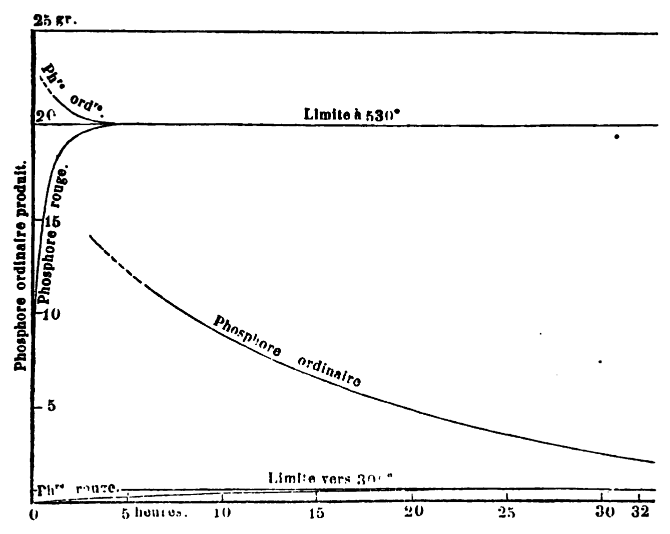
On conçoit cependant qu'il puisse n'en être pas toujours ainsi. Les deux coefficients de décomposition et de recombinaison croissant avec la température d'une manière continue, mais d'après une loi différente selon les corps, il peut se faire que la limite qui en dépend éprouve des variations impossibles à prévoir *à priori*. Lorsque deux quantités a et b, fonctions de θ, croissent régulièrement lorsque θ augmente, leur rapport $\frac{a}{b}$ peut au contraire éprouver des variations très-irrégulières. On conçoit ainsi que, dans la dissociation, la tension limite puisse, dans certain cas, augmenter pour diminuer ensuite; ainsi s'interpréteraient peut-être les expériences si intéressantes de MM. Troost, Hautefeuille et Ditte, sur les corps qui sont plus stables à une température élevée qu'à de faibles températures, et qui à une chaleur excessivement élevée redeviennent instables : sous-fluorure, sous-chlorure et sesquichlorure de silicium, hydrogène sélénié (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, année 1871, 2e semestre, p. 447 et 566; année 1872, 1er semestre, p. 980).

Ainsi, à de basses températures, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge sera presque complète, puisque la limite est alors très-petite, mais elle sera très-lente; réciproquement le phosphore rouge ne donnera qu'une quantité presque inappréciable de phosphore ordinaire. A de hautes températures, la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge se fera beaucoup moins complétement; réciproquement le phosphore rouge se changera très-rapidement et en grande quantité en phosphore ordinaire.

On conçoit dès lors que, suivant les températures auxquelles on opère, l'expérience puisse ne pas manifester d'une manière également frappante les deux influences de la vitesse de la réaction et de la tension maximum qui la limite. Partons d'un même poids de phosphore rouge, 25 grammes par litre, par exemple ; à une température de 500 degrés ou 600 degrés, ils donneront presque instantanément le maximum de phosphore ordinaire ; le temps semble alors ne plus intervenir: on n'est plus frappé que de la tension limite. Au contraire, vers 260 ou 300 degrés, cette même quantité de phosphore rouge n'éprouverait qu'une transformation très-lente et presque insignifiante; à cette même température, le phosphore ordinaire tendrait, quoique lentement, vers une transformation presque complète : la tension maximum est alors si faible qu'on peut, si l'on n'est pas prévenu, n'y faire presque aucune attention. L'avantage de la température de 440 degrés est précisément de se tenir en dehors de ces deux cas presque extrêmes.

Les courbes ci-dessous expriment nettement la différence des résultats qu'une même formule peut donner suivant les températures.

Courbes approximatives représentant les quantités de phosphore ordinaire produit ou persistant dans un volume de 1 litre, en partant de 25 grammes de phosphore ordinaire ou de phosphore rouge, à des températures de 530 et de 300 degrés.



Échelles : $2\frac{1}{2}$ millimètres pour une heure et pour 1 gramme.

Valeurs adoptées pour les constantes.

A 530°.............	$b = 0,21$	$l = 20^{gr}$
Vers 300°............	$b = 0,004$	$l = 0,6$

Hypothèses en partant du phosphore ordinaire.

A 530°......	pour	$t = 2,5^{h}$	$y = 20,4^{gr}$ (M. Hittorf).
Vers 300°...	pour	$t = 32$	$y = 2$

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Le présent Mémoire s'applique exclusivement au groupe des réactions simples limitées par l'action inverse, et, dans ce groupe, il s'attache tout particulièrement à la transformation allotropique du phosphore. Mais, en même temps, il introduit dans l'étude rationnelle des réactions chimiques une méthode nouvelle. Il montre, une fois de plus,

l'avantage d'approfondir l'examen des phénomènes en apparence les plus simples, de rechercher pour eux des *lois de nombre*. Il précise ainsi des influences qu'on invoque souvent pour l'explication des phénomènes chimiques, sans avoir toujours l'occasion de les définir d'une manière bien rigoureuse.

1° Le *temps* n'intervient pas comme cause dans les phénomènes naturels : il n'est pas par lui-même une force. Il n'en faut pas moins à toutes les forces qui agissent ou plutôt se transforment dans la nature un certain temps pour manifester leurs effets. La Chimie nous montre souvent des phénomènes presque instantanés, mais, en y regardant de plus près, on reconnaît que toujours il faut un temps sensible pour que les réactions se complètent. Nous avons analysé cette vitesse des réactions pour différents cas, pris surtout comme types de phénomènes analogues.

2° La *masse* relative des corps en réaction a une influence manifeste dans un grand nombre de phénomènes chimiques. Nous avons expliqué cette influence d'une manière très-nette dans les différents cas auxquels nous nous sommes attaché. Si l'on se reporte aux considérations relatives, soit à la transformation du phosphore, soit à l'action de l'iode sur l'hydrogène, on verra qu'en augmentant la masse on peut agir suivant les cas, et sur la *vitesse* d'une réaction, et sur sa *limite*. La même chose a lieu dans beaucoup d'autres phénomènes plus complexes. Lorsqu'on fait agir un alcool sur un acide, la limite change à mesure que l'un de ces deux corps est pris en plus grand excès ; lorsqu'on traite le carbonate de soude par du sulfate de baryte, la décomposition se produit d'une manière plus rapide et tend à devenir plus complète, à mesure que le carbonate de soude est pris en plus grand excès.

3° *Le changement d'état des surfaces*, produit par le fait même de la réaction qu'on étudie, intervient dans un grand nombre de phénomènes chimiques : le fer passif, par

exemple, paraît devoir ses propriétés à de pareilles influences, toutes physiques. La transformation allotropique du phosphore, opérée en partant du phosphore rouge, nous a offert un exemple très-net d'une perturbation de ce genre que nous avons suivie, numériquement, dans toutes ses conséquences.

La théorie proposée explique donc, par des hypothèses simples, l'ensemble des phénomènes observés. Elle interprète numériquement les influences du temps, de la masse, du changement d'état des surfaces. Sans doute elle n'est et elle ne peut être qu'une première approximation ; mais cette approximation suffit dans beaucoup de cas. D'ailleurs, l'avantage de pareilles recherches est surtout de poser nettement certaines questions : on peut donner ainsi une direction précise à de nouvelles expériences, relatives à des phénomènes très-différents, en les faisant profiter des résultats déjà obtenus.

APPENDICE.

NOTE A.

DISSOCIATION DANS LES SYSTÈMES HOMOGÈNES.

La théorie que j'ai développée en partant de la considération de la vitesse des réactions peut provoquer différentes objections et est en même temps susceptible de nombreux développements. Je me propose dans cette Note de discuter à ces deux points de vue quelques questions qui s'y rattachent.

Les expériences que l'on peut comparer avec certitude aux conséquences de la théorie sont très-peu nombreuses. Les diverses déterminations faites au moyen des décharges électriques ne peuvent être utilisées, car la théorie suppose un espace maintenu tout entier à la même température. Or c'est ce qui n'a pas lieu, lorsqu'une étincelle électrique jaillit entre deux points d'un mélange gazeux; il n'y a alors qu'une très-petite fraction du système

qui soit portée à la haute température de l'étincelle. Le reste du mélange est échauffé seulement de proche en proche par une combinaison partielle. L'inégalité excessive des températures de la masse et l'échauffement dû à une combinaison rapide compliquent donc extrêmement le phénomène.

Variations par sauts brusques dans les phénomènes de dissociation. — Ces remarques s'appliquent particulièrement aux expériences de M. Bunsen et de M. Berthelot, d'après lesquelles, lorsque la pression varie, la limite caractérisant l'état d'équilibre de la dissociation varie par sauts brusques, et même suivant une loi qui serait analogue à celle des proportions multiples. (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 200.)

Le raisonnement que j'ai développé ne prévoit point ces résultats comme nécessaires, mais il n'est point en contradiction formelle avec eux.

Nous avons admis (p. 6, 7 et 11) que, dans un système gazeux, la vitesse de combinaison, dans l'ensemble de la masse, est proportionnelle à la pression. Ce principe n'est pas rigoureux : d'ailleurs il ne paraît pouvoir s'appliquer que s'il y a un très-grand nombre de molécules dans la sphère d'action où s'exerce l'affinité chimique. S'il y en a un très-petit nombre, il peut se faire qu'une variation notable dans la pression ne change pas le nombre des molécules situées dans la sphère d'action et n'introduise pas de variations notables dans la quantité de substances combinées dans un temps donné; de là les discontinuités indiquées pour différents cas. Ici, comme dans tant d'autres problèmes, on rencontre donc les questions si complexes du mode de groupement moléculaire.

Dissociation de l'acide iodhydrique. — Les expériences de M. Hautefeuille sur les mélanges d'iode et d'hydrogène sont jusqu'ici les seules qui puissent être comparées rigoureusement à la théorie. Il importe donc d'y insister d'une manière toute spéciale.

J'ai déjà discuté dans mon Mémoire (p. 17 à 19) les expériences relatives à l'action réciproque d'un mélange d'iode et d'hydrogène en proportions non atomiques : c'est la série la plus importante. La concordance avec la théorie est aussi satisfaisante que possible, et comme il s'agit de vérifications *numériques*, il y a là une preuve très-forte en faveur des principes admis.

Une seconde série d'expériences de M. Hautefeuille paraissent au contraire en discordance avec la théorie; ce sont celles qui se rapportent à la dissociation de l'acide iodhydrique sous différentes pressions. Les résultats en sont reproduits *en totalité* ci-dessous.

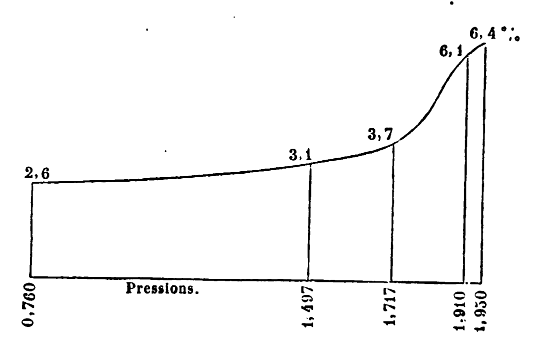
Pression supportée par l'acide iodhydrique.	Masse gazeuse dissociée à la température d'ébullition du soufre.
m 0,760	2,6 pour 100
1,497	3,1 »
1,717	3,7 »
1,910	6,1 »
1,950	6,4 »

D'après ces expériences, la dissociation relative $\frac{y}{p}$ augmenterait avec la pression; c'est le contraire d'après ma théorie.

Quelque grave que soit ce désaccord, je pense qu'il doit être négligé. La valeur d'expériences faites par un chimiste aussi habile que M. Hautefeuille ne saurait être mise en doute; mais on peut, en interprétant ses résultats, avoir égard aux remarques suivantes :

1° Les expériences étaient plus ou moins troublées par une certaine attaque du verre; aussi M. Hautefeuille, en citant ses résultats, dit expressément qu'il *s'abstient* de les interpréter.

2° Les nombres obtenus sont loin de présenter une continuité



parfaite; entre les deux pressions, $1^m,717$ et $1^m,910$, il y a une variation assez brusque, exprimée par la courbe ci-dessus.

3° M. Hautefeuille ne dit pas si les expériences faites à différentes pressions ont duré le même temps, ni si elles ont été assez prolongées pour atteindre la limite. C'est là sans doute l'explication principale des divergences entre les résultats de cette série et ceux de la théorie; en effet, *la limite est d'autant plus longue à atteindre que la pression est plus faible* (¹).

4° Plusieurs faits appuient la conclusion que la proportion en centièmes de la masse dissociée diminue lorsque la pression augmente.

M. Berthelot a étudié l'action de l'étincelle électrique sur l'acétylène mélangé d'hydrogène (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 200). Or, dans ces expériences, plus la pression est grande, plus grande aussi est la proportion limite d'*acétylène*. La proportion dissociée diminue donc quand la pression augmente. Les variations se font, il est vrai, par sauts brusques, mais leur sens est bien celui qui est indiqué.

M. Berthelot a étudié également l'influence de la pression sur l'éthérification dans des mélanges gazeux (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII de la 3ᵉ série, p. 239). Il a trouvé que l'accroissement de volume du mélange gazeux (c'est-à-dire la diminution de pression) favorise la combinaison réciproque des acides et des alcools. Ce résultat semble au premier abord contraire à

(¹) Les formules qui ont été exposées (p. 16 et 17) peuvent être discutées à ce point de vue. Elles conduisent aux résultats suivants pour l'expression de la vitesse de dissociation *relative* $\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt}$:

1° La vitesse *initiale* est la même, quelle que soit la pression;

2° La limite est d'autant plus longue à atteindre que la pression est plus faible.

On peut donc raisonnablement supposer que les expériences de M. Hautefeuille, faites à de faibles pressions, n'ont pas été suffisamment prolongées.

L'exemple numérique suivant peut servir à fixer les idées sur cette question.

D'après la série d'expériences relatives à l'hydrogène et à l'iode pris en proportions quelconques, on peut supposer que la limite $\frac{y}{p}$ est égale à 0,20 pour une pression de $5^{atm},23$ (100 centimètres cubes d'hydrogène et leur équivalent $1^{gr},137$ d'iode portés à 440 degrés). Comme ces expériences ont duré une heure, nous supposerons que pour $t=1$, et à la pression $5^{atm},23$,

celui qu'indique la théorie; il est au contraire analogue, car dans les phénomènes d'éthérification l'union d'un acide avec un alcool, accompagnée de dégagement d'eau, se fait en général avec *absorption de chaleur* et est ainsi parallèle à une décomposition. (*Annales de Chimie et de Physique,* année 1869, t. XVIII, p. 9.) On sait d'ailleurs que la formation de l'acide iodhydrique, *à partir des éléments gazeux,* a lieu avec dégagement de chaleur.

Mélange de deux gaz en proportions non atomiques. — La théorie exposée définit nettement l'état de la combinaison plus ou moins imparfaite que peuvent contracter deux gaz mélangés en proportions quelconques et soumis à une température où le produit de leur combinaison se dissocie. Ce cas important a été traité spécialement pour les mélanges d'iode et d'hydrogène dans lesquels, en présence d'une même quantité d'hydrogène, se trouvent des quantités variables d'iode. Parmi les autres manières dont

---

on ait $\frac{y}{p} = 0,195$, nombre très-voisin de la limite. Au moyen de ces données, nous pouvons calculer les constantes de l'équation relative au cas spécial des proportions atomiques

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - \frac{127}{128^2} by^2.$$

Pour cela, nous appliquerons cette équation elle-même au cas de la limite, $\frac{dy}{dt} = 0$ pour $y = 0,20$: nous appliquerons ensuite au cas de $t = 1$ son équation intégrale, facile à obtenir : $\frac{a}{b}$ et b se trouveront ainsi successivement déterminés.

Reportons maintenant les valeurs des constantes dans ces deux mêmes équations, et considérons-y la pression comme donnée et égale à une atmosphère. Nous trouverons, en faisant le calcul

pour $t = 0,06$ h	$\frac{y}{p} = 0,003$
» $t = 0,49$	0,195
» $t = 3,06$	0,392
pour la limite ($t = \infty$)........	$\frac{y}{p} = 0,400.$

D'après cela, pour arriver à 0,005 près à la limite, il faudrait plus de trois heures à 1 atmosphère, en supposant qu'il n'en eût fallu qu'une à 5 atmosphères.

Ces calculs ne sont donnés du reste qu'à titre d'exemple, car les expériences faites jusqu'ici ne suffisent point pour déterminer exactement les constantes : de là la nécessité d'hypothèses très-hasardées.

peuvent être conduites les expériences analogues, je distinguerai celle où deux corps gazeux à la température ordinaire sont mélangés en proportions différentes à froid et sous la pression ordinaire. Pour faciliter l'exposé, je supposerai qu'il s'agisse de l'hydrogène et de l'oxygène.

Soient V_o et V_h les volumes à zéro et 760 millimètres, O et H les poids des deux gaz mélangés; ce qui définit la composition du mélange est le rapport $\frac{V_o}{V_h}$. On a, d'ailleurs,

$$O = V_o \times 1,293 \times 1,1056 = V_o \times 1,293 \times 0,0692 \times 16,$$
$$H = V_h \times 1,293 \times 0,0692.$$

Le mélange occupe un volume $(V_o + V_h)$, de sorte que, dans un litre à la température de zéro, on a :

poids total du mélange $h + o = p = 1,293 \times 0,0692 \frac{V_h + 16 V_o}{V_h + V_o}$;

poids de l'oxygène..... $o = \frac{O}{V_o + V_h} = 1,293 \times 0,0692 \frac{16 V_o}{V_h + V_o}$;

poids de l'hydrogène... $h = \frac{H}{V_o + V_h} = 1,293 \times 0,0692 \frac{V_h}{V_o + V_h}$.

Supposons actuellement que la masse, maintenue dans un même volume, soit portée à une température élevée qui reste constante. Revenons au raisonnement général exposé dans le Mémoire (p. 10 et 11), et considérons dans un temps infiniment petit, pour un volume de 1 litre, d'une part, l'action décomposante, de l'autre, l'action recomposante. Si p est le poids du mélange, et si $(p - y)$ est le poids de l'eau existant au temps t, on aura l'équation

$$\frac{dy}{dt} = a(p - y) - b\left[h - \frac{1}{9}(p - y)\right]\left[o - \frac{8}{9}(p - y)\right].$$

Appelons k le rapport $\frac{a}{b}$ des constantes, et considérons seulement la limite; on a alors $\frac{dy}{dt} = 0$; il viendra donc

$$k(p - y) - \left[h - \frac{1}{9}(p - y)\right]\left[o - \frac{8}{9}(p - y)\right] = 0.$$

Distinguons dès maintenant les deux cas où il y a excès d'hydrogène ou bien d'oxygène.

1° *Excès d'hydrogène.* — Soit S le rapport entre la quantité d'eau actuellement formée et la quantité d'eau totale qui pourrait exister dans le mélange, si l'oxygène s'y trouvait tout entier combiné. On a

$$S = \frac{p - y}{\frac{9}{8} o}.$$

L'équation devient donc

$$\frac{9}{8} k S - (1 - S)\left(h - \frac{1}{8} o S\right) = 0.$$

Remplaçons o et h par leurs valeurs en fonction des volumes V_o et V_h, et appelons r le rapport $\frac{V_h}{V_o}$ du volume d'hydrogène au volume d'oxygène mesurés libres, avant l'expérience, à zéro et 760 millimètres. On aura, toutes réductions faites,

$$S^2 - S\left(\frac{9}{16} \frac{1 + r}{0,0895} k + \frac{r}{2} + 1\right) + \frac{r}{2} = 0.$$

2° *Excès d'oxygène.* — Soit S' le rapport entre la quantité d'eau actuellement formée et la quantité d'eau possible. Ce rapport, dont l'expression diffère de ce qu'elle était tout à l'heure, est

$$S' = \frac{p - y}{9 h},$$

et l'équation devient

$$9 k S' - (1 - S')(o - 8 h S') = 0.$$

Appelons r' le rapport $\frac{V_o}{V_h}$ du volume de l'oxygène à celui de l'hydrogène. On aura, toutes réductions faites,

$$S'^2 - S'\left(\frac{9}{8} \frac{1 + r'}{0,0895} k + 2 r' + 1\right) + 2 r' = 0.$$

Ces deux équations peuvent servir à calculer les différents états d'équilibre correspondant à diverses compositions du mélange gazeux, lorsqu'on connaît, pour la température employée, la valeur de la dissociation correspondant au mélange fait en proportions atomiques.

En effet, dans le cas de proportions atomiques, on a

$$r = 2 \quad \text{et} \quad r' = \frac{1}{2},$$

et les équations se réduisent toutes deux à

$$S^2 - S\left(\frac{27}{16}\frac{k}{0,0895} + 2\right) + 1 = 0.$$

Si, dans cette équation, on se donne S, on en déduira k; k étant connu, les équations ci-dessus permettront de déterminer S pour toutes les valeurs de r ou r', c'est-à-dire pour toute proportion des deux gaz mélangés.

Voici quelques résultats numériques que l'on obtient en supposant qu'à la température employée la vapeur d'eau éprouve une dissociation égale à 5 pour 100, c'est-à-dire se transforme en un mélange de 5 pour 100 de gaz dissociés et de 95 pour 100 (en poids) de vapeur d'eau :

Excès d'hydrogène.

Hydrogène. vol	Oxygène. vol			
2	1	$r = 2$	$S = 0,95$	$1 - S = 0,05$
2,2	1	2,2	0,9776	0,022
3	1	3,0	0,9932	0,007
4	1	4,0	0,9957	0,004

Excès d'oxygène.

Hydrogène. vol	Oxygène. vol			
2	1	$r' = 0,5$	$S = 0,95$	$1 - S = 0,05$
2	1,05	0,525	0,9683	0,0317
2	1,10	0,55	0,9782	0,0218
2	2	1	0,9966	0,0034

Cet essai de discussion est purement spéculatif, mais il montre que, lorsqu'on s'éloigne des proportions atomiques, la dissociation éprouve une excessive diminution. Lorsque la quantité d'un des deux gaz a doublé, la dissociation est moins de $\frac{1}{10}$ de ce qu'elle était primitivement. Elle devient donc promptement imperceptible. Ainsi :

Dans la période de dissociation, l'excès d'un des corps composants tend à donner une grande stabilité à la combinaison.

On pourrait chercher des vérifications à toutes les considérations précédentes dans les expériences, déjà si nombreuses, entreprises par divers savants sur l'action de l'étincelle électrique sur les mélanges gazeux; mais j'ai déjà fait remarquer combien les conditions de ces expériences étaient différentes de celles que suppose la théorie : une température constante pour toute la masse, et que ne modifie pas sensiblement la combinaison partielle des deux gaz. Rappelons d'ailleurs à ce sujet que les phénomènes constatés après une seule décharge électrique sont souvent très-différents de ce qui se passe sous l'influence d'une longue série d'étincelles. Ainsi l'on sait qu'un grand excès d'hydrogène ou d'oxygène empêche l'explosion du mélange des deux gaz, et ce fait bien connu pourrait sembler en contradiction avec les résultats de la théorie; mais M. Berthelot a montré qu'au contraire, par l'effet d'une série prolongée d'étincelles, « une petite quantité d'hydrogène ou d'oxygène, en présence d'un grand excès de gaz antagoniste, se change entièrement en eau. » (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 185.)

NOTE B.

TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ROUGE EN PRÉSENCE DU CUIVRE.

La transformation du phosphore rouge en présence du cuivre pourrait être traitée, dans le cas le plus général, de la manière suivante :

Soient C la quantité de cuivre employée, P le phosphore rouge introduit, Y le phosphore ordinaire dégagé au bout du temps t,

V le volume. Soit enfin $h = \frac{H}{V}$ le poids par litre correspondant à la tension de phosphore ordinaire qui persiste au temps t.

On a d'abord, pour la vitesse de transformation du phosphore rouge,

$$\frac{dY}{dt} = a(P - Y) - b\frac{H}{V}(P - Y).$$

Quant à la vitesse d'absorption du phosphore ordinaire par le cuivre, on peut la considérer comme proportionnelle à la fois à la tension $\frac{H}{V}$ de la vapeur de phosphore ordinaire et à la surface de cuivre encore libre au temps t. A cet instant, la quantité de phosphore déjà absorbé par le cuivre est $(Y - H)$; elle a neutralisé une surface ou (si le cuivre est suffisamment mince) un poids de métal égal à $m(Y - H)$, m résultant de la formule du phosphure de cuivre formé, Cu^4Ph d'après M. Schroetter. La formule d'absorption est donc de la forme suivante :

$$\frac{d(Y - H)}{dt} = k\frac{H}{V}[C - m(Y - H)].$$

En divisant par V, on ramène tout à un litre ; de sorte qu'en posant

$$\frac{P}{V} = p, \quad \frac{Y}{V} = y, \quad \frac{C}{V} = c,$$

on a

$$\begin{cases} \dfrac{dy}{dt} = a(p - y) - bh(p - y), \\ \dfrac{d(y - h)}{dt} = kh[c - m(y - h)]. \end{cases}$$

Ces deux équations réunies permettraient de traiter la question d'une manière générale ; mais le calcul en serait des plus pénibles. De plus, elles semblent admettre implicitement plusieurs hypothèses qui ne sont pas complétement réalisées dans les conditions de l'expérience. La vapeur de phosphore est continuellement en mouvement pour aller se combiner au cuivre, et elle ne doit pas être répartie uniformément dans tout l'espace V.

NOTE C.

MÉTHODES DE CALCUL APPLIQUÉES A LA THÉORIE DE LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU PHOSPHORE.

Les formules auxquelles la théorie conduit pour la transformation allotropique du phosphore sont très-simples lorsqu'on les présente sous forme d'équations différentielles; mais, lorsque la perturbation intervient, le calcul des résultats numériques, fait de proche en proche, devient d'une longueur interminable. Je crois donc devoir donner ici quelques détails sur les procédés auxquels je me suis arrêté, et sur le mode de détermination des constantes.

Transformation en partant du phosphore ordinaire. — Dans ce cas, la perturbation n'intervient pas sensiblement, et l'équation intégrale qui régit le phénomène est

$$-0,434\, b\,(p-l)\,t = \log \frac{y-l}{p-y} + \text{const.}$$

Entre deux couples de valeurs (t_1, y_1) et (t_2, y_2), on a donc

$$-0,434\, b\,(p-l)\,(t_1-t_2) = \log \frac{y_1-l}{p-y_1} - \log \frac{y_2-l}{p-y_2}.$$

Le calcul ne présente aucune difficulté spéciale. Il est abrégé par la remarque que le point correspondant à $y = \frac{p+l}{2}$ est un centre de la courbe.

La constante l résulte de l'expérience, qui laisse peu de latitude dans le choix du nombre à adopter.

La valeur de la constante b la plus convenable s'obtient au moyen de tâtonnements. Ils sont ici assez faciles, car la formule montre que, pour les mêmes valeurs de $y_1\, y_2$, t_1 et t_2, le produit $b\,(t_1-t_2)$ est constant.

Transformation en partant du phosphore rouge. — Dans ce cas, la perturbation intervient, et l'on doit appliquer les trois équa-

tions simultanées

$$(1) \quad \frac{dy}{dt} = a(p-y) - by(p-y) = b(p-y)(l-y)$$

$$\frac{da}{dt} = -\alpha(a - a_n)\,by$$

$$\frac{db}{dt} = -\beta(b - b_n)\,by.$$

Les valeurs de $\frac{da}{dt}$ et $\frac{db}{dt}$ donnent facilement les relations

$$\left(\frac{a - a_n}{a_0 - a_n}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{b - b_n}{b_0 - b_n}\right)^{\frac{1}{\beta}},$$

et le rapport

$$\frac{dl}{dt} = (\beta - \alpha)\,bly + \alpha a_n y - \beta b_n ly.$$

Dans le cas particulier où $\alpha = \beta$, ces relations deviennent

$$\frac{a - a_n}{a_0 - a_n} = \frac{b - b_n}{b_0 - b_n},$$

$$\frac{dl}{dt} = -\beta y(lb_n - a_n).$$

Pour ce même cas où α et β sont égaux, les calculs ont été faits de proche en proche de la manière suivante :

Si a et b étaient constants, l'équation (1), qui exprime la valeur de $\frac{dy}{dt}$, donnerait l'équation intégrale suivante, où Y et y sont deux valeurs quelconques de y, et Δt l'intervalle de temps qui les sépare,

$$0{,}434\,b(p - l)\,\Delta t = \log\frac{l - y}{l - Y} - \log\frac{p - y}{p - Y}.$$

En partant d'une valeur quelconque de y, je me donne une valeur voisine Y, et je déduis de cette formule la valeur de Δt. Je calcule ensuite la variation qu'ont éprouvée les constantes b

et l au moyen des deux formules

$$\frac{db}{dt} = -\beta b y (b - b_n),$$

$$\frac{dl}{dt} = -\beta y (l b_n - a_n).$$

Pour abréger ([1]), je construis à l'avance à grande échelle deux courbes auxiliaires qui serviront quel que soit p. La première a pour abscisses b et pour ordonnées $B = \beta b (b - b_n)$. La seconde a pour abscisses l et pour ordonnées $L = \beta (l b_n - a_n)$: c'est une ligne droite. Les valeurs de Δb et Δl s'obtiennent en faisant les produits $B y \Delta t$ et $L y \Delta t$, où y est pris égal à la moyenne de ses valeurs aux deux extrémités de l'intervalle Δt. Comme vérification, on peut de temps en temps calculer a en faisant le produit bl, et s'assurer que la valeur ainsi obtenue se trouve sur la ligne droite

$$\frac{a - a_n}{a_0 - a_n} = \frac{b - b_n}{b_0 - b_n}.$$

Dans la période décroissante, lorsque y passe du maximum instable à sa limite définitive, ce procédé ne présente plus guère d'avantages. J'emploie alors simplement la formule

$$\frac{\Delta y}{\Delta t} = b (p - y)(l - y);$$

elle donne Δy lorsque Δt est connu : on obtient ainsi une première valeur de Δy ; mais généralement il faut faire une deuxième et même une troisième approximation en remettant dans l'équation au lieu de y sa valeur moyenne $\left(y - \frac{\Delta y}{2}\right)$. Quant aux valeurs de b et l qui y entrent, ce sont les moyennes des valeurs correspondant à t et $(t + \Delta t)$; ces dernières se calculent, avant Δy, au moyen du procédé déjà indiqué pour obtenir Δb et Δl.

Transformation du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation. — Dans ce cas, le calcul se simplifie notablement dès que y a atteint la valeur $y = h$. Les formules sont, à partir de

([1]) Lorsque α est différent de β, le procédé est analogue.

cet instant,

$$\left\{\begin{array}{l}\frac{dy}{dt}=a(p-y)-bh(p-y)=(p-y)(a-bh),\\ \frac{db}{dt}=-\beta bh(b-b_n),\\ \frac{a-a_n}{a_0-a_n}=\frac{b-b_n}{b_0-b_n}.\end{array}\right.$$

La seconde de ces équations peut s'intégrer exactement. Elle donne

$$\log\frac{b-b_n}{b}=-0,434\,\beta\,b_n ht+\text{constante}.$$

Pour une valeur donnée de t, on peut donc calculer rigoureusement b ou bh, et passer de là au produit $(a-bh)$ au moyen de la relation

$$a-a_n=(b-b_n)\frac{a_0-a_n}{b_0-b_n}.$$

Ces calculs étant faits pour un nombre suffisant de valeurs de b, on construit deux courbes auxiliaires dont l'abscisse commune est bh, et dont l'ordonnée est, pour l'une t, pour l'autre $(a-bh)$. Ces courbes servent, quel que soit p, moyennant un léger déplacement de l'un des axes.

Pour calculer y de proche en proche, on considère Δt comme donné : on prend sur la courbe la valeur de $(a-bh)$ correspondant à $\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$, et on fait le produit $(p-y)(a-bh).\Delta t$, ce qui donne Δy.

Aperçus sur les détails numériques des calculs. — Le mode de calcul qui vient d'être indiqué n'est qu'approximatif; mais il est impossible qu'il en soit autrement dans des problèmes de ce genre, où les équations ne sont pas intégrables. Le principe des divers procédés consiste surtout, comme on le voit, dans *l'emploi de courbes auxiliaires à grande échelle, qui suppléent à une partie des calculs.* Une méthode de ce genre peut s'appliquer dans plusieurs cas analogues (calculs de Mécanique appliquée, etc.).

L'approximation peut toujours être poussée aussi loin qu'on veut; seulement la longueur des opérations s'accroît de plus en plus. Je me suis arrangé autant que possible pour que, entre deux valeurs successives de y, les autres variables a et b n'éprouvassent point une variation de beaucoup supérieure aux 5 pour 100 de leurs grandeurs, et j'ai réglé les intervalles en conséquence. Afin de donner une idée de ces longs calculs, je citerai seulement une petite portion de ceux qui se rapportent au cas de $p = 16$ (transformation dans le vide) et au cas de $p = 47,8$ (transformation en présence d'un appareil de condensation).

TRANSFORMATION DANS LE VIDE. $p = 16$				TRANSFORMATION en présence D'UN APPAREIL DE CONDENSATION. $p = 47,8$		
t	y	b	l	t	y	$a - bh$
h	gr					
0	0	0,0572	5,420	0	0	″
0,108	0,50	0,0570	5,418	0,121	1,50	″
0,232	1,00	0,0563	5,413	0,187	2,12	″
0,377	1,50	0,0550	5,402	0,287	2,939	0,01810
0,552	2,00	0,0530	5,384	0,387	3,719	0,01753
0,656	2,25	0,0517	5,371	0,487	4,465	0,01706
0,775	2,50	0,0501	5,355	0,587	5,177	0,01657
0,912	2,75	0,0482	5,334	0,687	5,861	0,01617
1,073	3,00	0,0460	5,308	0,787	6,515	0,01571
1,266	3,25	0,0435	5,275	0,887	7,142	0,01531
1,506	3,50	0,0406	5,239	0,987	7,745	0,01494
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	*Période décroissante.*			⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
8,000	4,463	0,0162	4,264	4,700	20,714	
8,500	4,444	0,0158	4,218	5,000	21,324	0,0759
9,000	4,423	0,0154	4,171	5,400	22,087	0,0731
9,700	4,391	0,0149	4,117	5,800	22,796	0,0699
10,700	4,343	0,0145	4,049	6,200	23,457	0,0670
12,000	4,278	0,0139	3,975	6,600	24,071	0,0639
14,000	4,183	0,0132	3,884	7,000	24,646	0,0613
15,000	4,137	0,0130	3,850	7,500	25,311	0,0583
16,000	4,094	0,0128	3,820	8,000	25,924	0,0553
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

Les nombres ainsi obtenus donnent une idée très-nette de la

marche de la fonction $y = f(t)$ que fournirait l'intégration des équations différentielles, si on pouvait l'effectuer. La marche de y est réglée surtout par la valeur de l. Lorsque p est assez grand, y augmente si vite qu'il arrive à surpasser l, et alors on a un maximum instable pour $y = l$. Lorsque p est assez petit, y augmente d'une manière continue en tendant seulement vers la limite définitive $3^{gr},6$. La valeur de p, à partir de laquelle il n'y a plus de maximum instable, dépend des valeurs des constantes et surtout de celle de α ; avec les valeurs adoptées dans le Mémoire, il n'y a pas de maximum instable pour $p = 4,9$: il y en aurait un si α était plus petit.

Comme exemple de la marche comparative de y, l et b, je citerai les résultats suivants, relatifs aux deux cas de $p = 4,9$ et de $p = 30$; dans l'un des cas, il y a un maximum instable ; dans l'autre, il n'y en a pas :

t	$p = 4,9$			$p = 30$		
	y	l	b	y	l	b
0	0	5,420	0,0572	0	5,420	0,0572
0,5	0,66	5,410	0,0559	2,96	5,370	0,0516
1,0	1,15	5,383	0,0530	4,08	5,270	0,0432
2,0	1,81	5,295	0,0451	4,78	5,044	0,0316
2,756	"	"	"	4,882	4,882	0,02645
5,0	2,65	4,953	0,0286	4,718	4,507	0,0195
8,0	2,97	4,631	0,0211	4,412	4,176	0,0154
15,0	3,25	4,108	0,0148	3,953	3,824	0,0128
23,0	3,37	3,816	0,0127	3,734	3,682	0,0119
50,0	3,49	3,611	0,0116	3,607	3,603	0,0115?

Détermination des constantes. — Le choix des constantes est une opération longue et délicate ; elle laisse toujours subsister quelque incertitude. J'ai cherché à procéder par approximations successives.

Les constantes a_n et b_n, correspondant à l'état de compacité finale du phosphore rouge, sont les mêmes que pour le cas où l'on part du phosphore ordinaire. Leur détermination laisse

prise à très-peu d'incertitude ; je les considérerai dès maintenant comme fixées.

La constante a_0 est donnée, mais seulement d'une manière approximative, par les expériences faites en présence du cuivre. Sa valeur est voisine de 0,30. Quant aux constantes b_0, α et β, elles restent entièrement disponibles, et doivent satisfaire à la fois aux expériences relatives au phosphore rouge chauffé dans le vide et aux expériences faites en présence d'un appareil de condensation. Cette deuxième série est celle dont les déterminations sont les moins nombreuses et les moins certaines. On peut donc s'attacher seulement à la première.

1° Une première approximation doit d'abord donner de premières valeurs pour b_0, α et β, dont l'ordre de grandeur est tout à fait inconnu *à priori*.

Le procédé suivant permet d'obtenir b_0.

Construisons les courbes $y = f(t)$ qui représentent la relation entre les valeurs de y et t données par l'expérience pour chaque valeur de p ; sur ces courbes, traçons les tangentes et mesurons leur coefficient angulaire $z = \frac{dy}{dt}$; puis, avec les valeurs ainsi obtenues, construisons une seconde série de courbes $z = \varphi(y)$, et menons le coefficient angulaire $\left(\frac{dz}{dy}\right)_0$ de chaque tangente à l'origine. Ces mesures, quelque incertitude qu'elles présentent, suffiront pour fixer b entre des limites assez rapprochées.

Reprenons en effet les trois équations

$$\left\{\begin{aligned} z = \frac{dy}{dt} &= (p-y)(a-by), \\ \frac{da}{dt} &= -\alpha b y (a - a_n), \\ \frac{db}{dt} &= -\beta b y (b - b_n). \end{aligned}\right.$$

On a

$$\frac{dz}{dy} = -a - bp + 2by + \frac{da}{dy}(p-y) - \frac{db}{dy} y (p-y);$$

mais, en divisant $\frac{da}{dt}$ et $\frac{db}{dt}$ par $\frac{dy}{dt}$, il vient

$$\frac{da}{dy} = -\frac{\alpha by(a - a_n)}{(p - y)(a - by)} \quad \text{et} \quad \frac{db}{dy} = -\frac{\beta by(b - b_n)}{(p - y)(a - by)};$$

donc pour $y = 0$, on a

$$\frac{da}{dy} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{db}{dy} = 0.$$

Donc

$$\left(\frac{dz}{dy}\right)_0 = -a_0 - b_0 r.$$

Cette formule, si l'on y connaît $\left(\frac{dz}{dy}\right)_0$ et a_0 donnera b_0. En effectuant ces diverses opérations graphiques et numériques, on arrive à reconnaître que la valeur de b_0 est comprise entre des nombres tels que 0,05 et 0,09.

Cette valeur pouvait être prévue *à priori*, quoique d'une manière moins certaine. Le maximum de y, indiqué par l'expérience, par exemple pour $p = 30$, est environ $4^{gr},8$. En admettant que la valeur de l décroisse d'une manière continue, depuis l_0 jusqu'à l_n, on peut donc prendre 4,8 comme valeur minimum de $l_0 = \frac{a_0}{b_0}$. Avec $a_0 = 0,3$, il en résulterait pour b_0 la valeur 0,062.

Pour fixer approximativement α et β, reprenons la formule (p. 73)

$$\frac{dl}{dt} = (\beta - \alpha) bly + \alpha a_n y - \beta b_n ly.$$

Considérons maintenant deux valeurs de y voisines du maximum qui se produit, par exemple, pour $p = 16$: soient ces deux valeurs égales entre elles et à $4^{gr},6$; la courbe construite avec les résultats de l'expérience montre que l'intervalle de temps Δt, qui y correspond, est environ trois heures. Pour la première, y est un peu inférieur à l; pour la seconde, y est un peu supérieur, car le maximum se produit précisément pour $y = l$. Si l'on ad-

met qu'entre ces deux valeurs de y, l passe de 4,7 à 4,4, et que, de plus, $\alpha = \beta$, l'équation réduite à

$$\frac{\Delta l}{\Delta t} = -\beta y (l b_n - a_n)$$

donnera

$$\alpha = \beta = 2.$$

Ce n'est là qu'une première approximation, mais elle suffit pour de premiers essais.

Pour vérifier si α peut être très-différent de β, on peut reprendre la formule

$$\left(\frac{a - a_n}{a_0 - a_n}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{b - b_n}{b_0 - b_n}\right)^{\frac{1}{\beta}},$$

d'où

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\log \frac{a - a_n}{a_0 - a_n}}{\log \frac{b - b_n}{b_0 - b_n}} = \frac{\log \frac{lb - a_n}{a_0 - a_n}}{\log \frac{b - b_n}{b_0 - b_n}}.$$

On peut calculer les valeurs numériques que peut prendre le deuxième membre en y donnant à b différentes valeurs, et en supposant l voisin du maximum. On reconnaît ainsi assez promptement que α ne saurait être extrêmement différent de β.

2° Ces valeurs de première approximation étant obtenues, j'ai calculé les valeurs de y en fonction de t pour les cas de $p = 16$ et de $p = 4,9$ dans plusieurs hypothèses des valeurs des constantes; une discussion sommaire des résultats m'a fait choisir, pour faire un premier groupe de calculs complets, les valeurs

$$\alpha = \beta = 1,5 \quad a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06018.$$

Ces valeurs des constantes donnent des résultats assez peu différents de l'expérience; cependant, pour $p = 4,9$, les différences sont assez fortes, car, l'augmentation de y se faisant trop rapidement, il se produit un maximum instable un peu supérieur à $3^{gr},6$, tandis que, d'après l'expérience, le maximum instable ne semble pas exister.

3° Pour obtenir une approximation plus grande, il fallait faire

varier méthodiquement les constantes et, calculant pour chaque système les valeurs de y, déterminer les variations qui en résulteraient. J'ai fait dans ce but les calculs complets pour les cas de $p = 30$ et de $p = 4,9$ dans les hypothèses suivantes, dont j'indique les différences avec le système précédent, où l'on avait

$$a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06018 \quad \alpha = \beta = 1,5$$

$$a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06518 \quad \alpha = \beta = 1,5 \quad \text{d'où} \quad \Delta b_0 = 0,005$$

$$a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06018 \quad \alpha = \beta = 2,25 \quad » \quad \Delta\alpha = 0,75$$

$$a_0 = 0,33 \quad b_0 = 0,06018 \quad \alpha = \beta = 1,5 \quad » \quad \Delta a = 0,03$$

$$a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06018 \begin{cases} \alpha = 1,5 \\ \beta = 1,667 \end{cases} \quad » \quad \Delta \frac{\alpha}{\beta} = -0,1$$

$$a_0 = 0,30 \quad b_0 = 0,06018 \begin{cases} \alpha = 1,5 \\ \beta = 1,0 \end{cases} \quad » \quad \Delta \frac{\alpha}{\beta} = \ 0,5$$

Cette dernière hypothèse de α plus grand que β ne paraît pas pouvoir être admise; car pour de fortes valeurs de p, y, après avoir augmenté, redescendrait pour remonter ensuite jusqu'à la limite définitive. De pareilles oscillations sont inadmissibles.

Les autres hypothèses conduisent aux valeurs de Δy, en fonction de Δa, Δb, $\Delta\alpha$ et $\Delta \frac{\alpha}{\beta}$, exprimées dans le tableau suivant :

	VARIATIONS DE y POUR DIFFÉRENTES VARIATIONS DES CONSTANTES.						
	$p = 30$					$p = 4,9$	
	Maximum.	$t = 2$	$t = 8$	$t = 23$	$t = 32$	$t = 8$	$t = 39$
	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
$\Delta a = 0,01$....	0,139	0,147	0,103	0,023	?	0,074	0,070
$\Delta b = 0,001$...	−0,058	−0,052	−0,044	−0,018	−0,007	−0,014	−0,007
$\Delta\alpha = 0,1$.....	−0,010	−0,007	−0,018	−0,022	−0,014	−0,012	−0,018
$\Delta\frac{\alpha}{\beta} = -0,01$..	0,024	0,010	0,037	0,021	0,014	,006	0,017

On pourrait, au moyen de ces résultats, appliquer la méthode des moindres carrés pour obtenir les valeurs les plus probables des constantes.

Je n'ai pas adopté définitivement cette méthode, non-seulement à cause de la longueur des calculs qu'elle nécessite, mais encore à cause de l'inconvénient qu'elle a de faire considérer comme également sûres toutes les données expérimentales dont elle nécessite l'emploi.

Je me suis donc contenté de faire un certain nombre d'essais méthodiques, c'est-à-dire de calculer, d'après le tableau précédent, un certain nombre de valeurs de y pour différents systèmes de valeurs des constantes. Pour choisir entre ces systèmes, je me suis guidé surtout sur les considérations suivantes, en les appuyant sur des constructions graphiques.

La valeur de a_0 est voisine de 0,30, ainsi que le montrent les expériences où le phosphore rouge est chauffé en présence du cuivre. La valeur minimum résultant de ces expériences est 0,27; mais a_0 doit être notablement supérieur, à cause de l'existence d'une certaine tension de phosphore ordinaire, persistant malgré la présence du cuivre. J'ai pris $a_0 = 0,31$. (En allant plus loin, on aurait des valeurs de y trop grandes dans le cas de $p = 4,9$ et $t = 39$.)

La valeur de a_0 étant ainsi fixée aussi haut que possible, on reconnaît par divers essais qu'il n'y a guère avantage à prendre α différent de β, car si $\frac{\alpha}{\beta}$ est un peu différent de 1, on augmente la valeur du maximum instable que prend y pour $p = 30$, et il faudrait modifier b_0 et α d'une manière démesurée pour obvier à cet inconvénient. J'ai donc pris $\alpha = \beta$. D'ailleurs on reconnaît facilement que $\frac{\alpha}{\beta}$ est très-voisin de l'unité.

Il ne restait plus maintenant de disponibles que α et b_0. J'ai d'abord augmenté α suffisamment pour que, dans le cas de $p = 4,9$, la valeur prise par y pour $t = 39$ fût notablement inférieure à la limite définitive $3^{gr},6$. J'ai ensuite fait varier simultanément b_0 et α, de manière que, dans le cas de $p = 30$, la valeur prise par y pour $t = 23$ ne fût pas par trop faible.

Les résultats de ces divers essais méthodiques m'ont fait adopter les valeurs suivantes :

$$a_0 = 0,31 \quad b_0 = 0,0572 \quad \alpha = \beta = 2,8.$$

C'est en partant de ces nombres qu'ont été faits les calculs complets dont les résultats ont été résumés dans le Mémoire. Ces valeurs des constantes ne doivent pas être considérées comme absolument définitives. Ainsi, dans le cas de $p = 30$, elles font baisser y trop vite quand on dépasse le maximum. Il faut remarquer d'ailleurs que, les calculs se faisant de proche en proche, leurs résultats ne sont pas rigoureux.

Malgré ces inconvénients, l'approximation obtenue m'a paru déjà suffisante pour que je n'aie pas cherché à la pousser plus loin, au moyen de calculs dont la longueur fastidieuse n'eût vraiment pas été payée par l'importance d'une coïncidence plus complète.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS AROMATIQUES;

PAR M. AD. WURTZ.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

SYNTHÈSES D'ACIDES AROMATIQUES.

La théorie des acides organiques a pris, dans ces dernières années, une forme précise et élégante. A l'occasion de mes recherches sur les produits d'oxydation des glycols, j'ai été conduit à énoncer le premier cette proposition que la basicité des acides organiques est en rapport avec le nombre d'atomes d'oxygène que renferment leurs radicaux, de telle sorte que, pour chaque atome d'oxygène substitué à deux atomes d'hydrogène dans un radical d'acide, cette basicité augmente d'un degré. M. Kekulé a insisté sur ce dernier point et lorsque, plus tard, les progrès de la théorie de l'atomicité eurent permis de résoudre les radicaux eux-mêmes en des groupements atomiques

(1) *Voir* premier Mémoire, t. XXV, p. 108.

déterminés, ce chimiste fit voir que les acides organiques renferment un ou plusieurs groupes CO.OH, c'est-à-dire un ou plusieurs atomes de carbone dont trois atomicités sont saturées par celles qui résident dans O et dans (OH)′, la quatrième atomicité étant saturée par un autre atome de carbone, ou par de l'hydrogène, comme dans l'acide formique :

Acide formique.	Acide oxalique.
H | CO.OH	CO.OH | CO.OH

Acide acétique.	Acide succinique.
CH^3 | CO.OH	CO.OH | C^2H^4 | CO.OH

Acide benzoïque.	Acide phtalique.
C^6H^5 | CO.OH	CO.OH | C^6H^4 | CO.OH

On voit qu'un acide monobasique est engendré par l'union d'un groupe carboxyle CO.OH, avec un radical hydrocarboné monoatomique, le méthyle, l'éthyle, le phényle ; qu'un acide bibasique est engendré par l'union de deux groupes carboxyles, avec un radical hydrocarboné diatomique tel que l'éthylène, le phénylène, etc. Si donc on pouvait fixer directement le groupe carboxyle sur les radicaux hydrocarbonés, on réaliserait une synthèse élégante des acides organiques. Ce groupe est combiné à de l'hydrogène dans l'acide formique et il n'est pas impossible de faire servir cet acide à la synthèse d'acides organiques. Toutefois on n'a pas tenté d'expériences à ce sujet et

l'on a substitué à l'acide formique un de ses dérivés, l'acide chloroxycarbonique de M. Dumas

$$CO\begin{cases}Cl\\O.C^2H^5\end{cases}=\overset{Cl}{\overset{|}{CO}}.OC^2H^5.$$

Ce corps n'est autre chose que l'éther chloroformique; c'est du formiate d'éthyle dont un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore; en d'autres termes, il renferme le groupe $CO.OC^2H^5$ (carboxéthyle) uni à un atome de chlore, comme le formiate d'éthyle $H.CO.OC^2H^5$ renferme le même groupe uni à un atome d'hydrogène. Pour mettre en présence le groupe $CO.OC^2H^5$ et des radicaux organiques, il suffit donc d'enlever du chlore à la fois au chloroformiate (chloroxycarbonate) d'éthyle et à un chlorure alcoolique. De là un procédé de synthèse facile à concevoir et à appliquer : on traite par le sodium ou par l'amalgame de sodium un mélange d'éther chloroxycarbonique et d'un chlorure : il se forme aussi du chlorure de sodium et de l'éther d'un acide organique.

$$\underbrace{Cl\text{-}CO.OC^2H^5}_{\text{Chloroxycarbonate d'éthyle.}}+\underbrace{C^5H^{11}Cl}_{\text{Chlorure d'amyle.}}+Na^2=2NaCl+\underbrace{C^5H^{11}\text{-}CO.OC^2H^5}_{\text{Caproate d'éthyle.}}$$

$$Cl\text{-}CO.OC^2H^5+\underbrace{C^6H^5Br}_{\text{Bromure de phényle.}}+Na^2=NaCl+NaBr+\underbrace{C^6H^5\text{-}CO.OC^2H^5}_{\text{Benzoate d'éthyle.}}$$

De ces deux réactions qui ont été tentées l'une et l'autre, la seconde seule a pu être réalisée par l'expérience. On n'a pas réussi à effectuer la synthèse du caproate d'éthyle par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de chlorure d'amyle et d'éther chloroxycarbonique. Cette réaction a donné lieu néanmoins à la formation d'un corps éthéré qui a passé à une température plus élevée que le point d'ébullition du caproate d'éthyle, et qui a donné à l'analyse un excès de charbon et

d'hydrogène. Elle n'a pas été approfondie et l'on a renoncé à poursuivre des réactions analogues avec les chlorures ou bromures de la série grasse. Les expériences qui ont été tentées avec quelques bromures de la série aromatique ont donné des résultats plus satisfaisants que nous allons décrire.

I. — *Synthèse de l'acide benzoïque.*

Elle a été effectuée, selon l'équation indiquée plus haut, par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange d'éther chloroxycarbonique ([1]) et de bromure de phényle. Je vais décrire une des opérations qui ont donné de l'acide benzoïque.

90 grammes de benzine monobromée (bromure de phényle) ont été chauffés avec 60 grammes d'éther chloroformique et 3^{kg} 5 d'amalgame de sodium à 1 pour 100 de sodium. La réaction est lente et exige l'action prolongée, pendant plusieurs jours, d'une température de 100 ou mieux de 110 degrés. Elle donne lieu à un dégagement de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et quelquefois d'un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert, probablement du chlorure d'éthyle. Si l'on opère en vase clos, il est bon d'ouvrir les tubes ou les ballons tous les jours. Lorsque le liquide a entièrement disparu et que le mercure a repris

---

([1]) Cet éther peut être préparé facilement en quantité notable par l'action du gaz phosgène sur l'alcool, comme l'a indiqué M. Dumas. Pour cela, on dirige dans un ballon spacieux, exposé au soleil ou même à une lumière diffuse un peu vive, un courant de gaz chlore bien sec et un courant de gaz oxyde de carbone, de telle sorte que le dernier gaz soit en excès. Il est commode de se servir d'un gazomètre pour recueillir l'oxyde de carbone, dont il est facile alors de régler l'écoulement. Les deux gaz se rencontrent et se combinent dans le ballon au sortir duquel le produit, qui renferme souvent, mais sans inconvénient, un petit excès de chlore non combiné, est dirigé dans de l'alcool absolu qu'on a soin de refroidir. Quand ce liquide est saturé, on le précipite par l'eau glacée, on sépare la couche inférieure insoluble, on la dessèche et on la rectifie.

sa fluidité, on épuise la masse saline par l'éther, on soumet le liquide éthéré à une distillation fractionnée, opération que l'on arrête dès que la température a dépassé 150 degrés. Ce qui reste renferme de l'éther benzoïque. Après avoir chauffé ce résidu avec la potasse alcoolique, on évapore à siccité pour chasser l'alcool, et, après avoir repris par l'eau, on sursature le liquide par l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité abondant d'acide benzoïque cristallin, mais impur. On le purifie en le faisant cristalliser une première fois dans l'eau, distillant ensuite l'acide séché et reprenant par l'eau bouillante le produit qui a passé à la distillation. On a obtenu ainsi de magnifiques lames brillantes, fusibles à 120 degrés et offrant la composition et les propriétés de l'acide benzoïque pur.

$0^{gr},2533$ de matière ont donné : $0^{gr},115$ d'eau et $0^{gr},6405$ d'acide carbonique.

En centièmes :

	Théorie.	Expérience.
Carbone......	68,85	68,9
Hydrogène....	4,92	5,0

Une portion de cet acide, chauffée au bain de sable à une douce chaleur, a fondu et s'est sublimée sans résidu en magnifiques lamelles très-légères. Chauffée avec de l'eau, elle a fondu avant de se dissoudre. La solution neutralisée par l'ammoniaque a donné avec le nitrate d'argent un précipité blanc caillebotté, soluble dans l'eau bouillante.

II. — *Synthèse de l'acide toluique.*

Elle a été effectuée par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de toluène monobromé et d'éther chloroxycarbonique

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\Br\end{matrix}\right.}_{\text{Toluène bromé.}} + \underbrace{CO\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Étherchloroxycarbonique.}} + Na^2 = NaCl + NaBr + \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2(C^2H^5)\end{matrix}\right.}_{\text{Éther toluique.}}$$

Je vais décrire une des opérations qui ont été faites avec un toluène bromé préparé par l'action du brome sur le toluène à froid, et qui avait passé à la distillation entre 178 et 185 degrés.

On a mélangé 102 grammes de ce toluène bromé avec 60 grammes d'éther chloroxycarbonique et l'on a distribué ce mélange dans trois matras de verre vert à parois très-épaisses, dans chacun desquels on a introduit, en outre, 1500 grammes d'amalgame de sodium à 1 pour 100. Les matras ayant été scellés, on les a chauffés pendant trois jours au bain-marie, en prenant la précaution de les ouvrir chaque matin. On a constaté chaque fois un dégagement modéré de gaz. Au bout de ce temps, la réaction n'étant pas terminée, on a introduit le tout dans une fiole qui a été surmontée d'un réfrigérant ascendant et chauffée pendant trois heures au bain d'eau salée à 107 degrés. Après le refroidissement, on a repris le résidu par l'éther et l'on a distillé la solution éthérée qui était fortement colorée, puis, l'éther s'étant volatilisé, on a peu à peu élevé la température jusqu'à 180 degrés, au bain d'huile. Au résidu on a ajouté une solution alcoolique de potasse qui a déterminé une réaction immédiate. Le tout s'est pris en masse. Celle-ci a été chauffée, par précaution, jusqu'à 100 degrés, puis, l'alcool ayant été chassé par distillation, reprise par l'eau. La liqueur filtrée a été saturée par l'acide chlorhydrique : il s'y est formé un précipité cristallin qui a été recueilli sur un filtre, lavé avec une petite quantité d'eau pure, puis comprimé. Après la dessiccation, il pesait 10 grammes. Purifié par distillation, ce produit a passé au-dessus de 250 degrés, en se solidifiant en une masse fusible à 153 degrés. C'était un mélange de deux acides toluiques isomériques. On les a séparés par cristallisation fractionnée. Ayant employé une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre le tout, on a porté à l'ébullition, on a filtré et, après le refroidissement de la première solution,

on a fait bouillir le résidu avec l'eau mère, et ainsi de suite jusqu'à dissolution complète. Les premiers cristaux déposés ont présenté le point de fusion 153 degrés, les derniers fondaient à 176 degrés. Ceux-ci étaient de l'acide toluique par.

Les premiers cristaux déposés ont été attaqués de nouveau par l'eau bouillante. On a obtenu par le refroidissement des cristaux fusibles de 112 à 113 degrés, lesquels, après plusieurs cristallisations successives, ont présenté le point de fusion de 90 degrés. L'eau qui a laissé déposer ces derniers cristaux devait renfermer le même produit en dissolution, en supposant que celui-ci ait renfermé un seul et même corps. Pour s'en assurer, on a épuisé ces eaux mères par l'éther et l'on a évaporé la solution éthérée : il est resté un acide fusible de 88 à 89 degrés.

Voici l'analyse de l'acide toluique, fusible de 176 à 177 degrés. C'est l'acide de Noad.

I. $0^{gr},2745$ de matière ont donné $0^{gr},152$ d'eau et $0^{gr},737$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},324$ de matière ont donné $0^{gr},179$ d'eau et $0^{gr},8385$ d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.		
Carbone......	70,32	70,55	C^8	70,58
Hydrogène....	6,14	6,19	H^8.....	5,88
Oxygène......	»	»	O^2.....	23,54
				100,00

L'acide toluique ainsi formé dérive du toluène bromé solide ; l'un et l'autre produit appartiennent à la parasérie.

Quant à l'acide fusible à 90 degrés et dont la purification a été décrite plus haut, sa formation est due, sans doute, à l'existence dans le toluène bromé d'un isomère appartenant à la métasérie ou à l'orthosérie. Les expé-

riences de MM. Hübner et Wallach ont démontré qu'il en est ainsi, et que le toluène bromé est un mélange de deux bromures isomériques : l'un solide, l'autre liquide. L'acide isotoluique que M. Ahrens a décrit présente le point de fusion de 90-93 degrés, et forme un sel de calcium cristallisant avec 2 molécules d'eau, tandis que le toluate en renferme 3. Voulant vérifier l'identité de l'acide dont il s'agit avec l'acide isotoluique, on l'a donc converti en sel de calcium, et l'on a pu constater, en effet, que ce sel abandonne à 100 degrés une quantité d'eau correspondant à 2 molécules. Voici l'analyse du sel dont il s'agit :

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.		
	»	»	$2C^8H^7O^2$...	78,04
Calcium....	11,45	»	Ca........	11,56
Eau.......	10,90	10,21	$2H^2O$.....	10,40
				100,00

On a cru pouvoir conclure de ces données que le second acide toluique formé dans la réaction qui vient d'être décrite est l'isotoluique. Depuis, M. Fittig a fait remarquer que l'acide orthotoluique, fusible à 102 degrés (104 degrés, d'après MM. Jannasch et Hübner), donne un sel de calcium qui cristallise pareillement avec 2 molécules d'eau. De nouvelles expériences sont donc nécessaires pour décider ce point d'isomérie.

III. — *Acide dibenzylcarboxylique.*

Les résultats obtenus avec le toluène bromé devaient engager à étendre ces recherches à l'isomère de ce corps, le bromure de benzyle, $C^6H^5-CH^2Br$.

En traitant ce bromure ou son analogue, le chlorure de benzyle, par l'éther chloroxycarbonique et le sodium, on pouvait espérer obtenir l'acide alphatoluique $C^6H^5\text{-}CH^2.CO^2H$,

qui présente, avec les acides toluiques, le même genre d'isomérie que le bromure de benzyle avec les toluènes bromés. Ici les prévisions théoriques, fondées sur l'analogie, se sont trouvées en défaut, comme il arrive souvent. Il m'a été impossible de constater la formation de l'acide alphatoluique dans les conditions indiquées; mais j'ai vu se former, par l'union de deux groupes benzyliques, un acide complexe $C^{15}H^{14}O^{2}$, que je nomme *dibenzylcarboxylique*. Voici comment j'ai opéré pour préparer cet acide :

252 grammes de chlorure de benzyle, 108 grammes d'éther chloroxycarbonique et 8000 grammes d'amalgame de sodium ont été distribués dans deux matras à fond plat. Après avoir surmonté chacun des matras d'un réfrigérant à reflux, on l'a chauffé dans un bain d'eau salée jusqu'à ce que la masse fût devenue solide. La réaction terminée, on a ajouté de l'eau, on a décanté le mercure et l'on a épuisé le reste avec de l'éther.

L'éther ayant été distillé, on a chauffé jusqu'à 180 degrés; le liquide restant a été décomposé, à chaud, par la potasse alcoolique. La liqueur alcaline, débarrassée d'alcool et additionnée d'eau, a été sursaturée par l'acide chlorhydrique. Il s'est séparé une masse visqueuse très-peu soluble dans l'eau et qui renfermait le nouvel acide. Pour l'en retirer, on a épuisé la masse dont il s'agit par une grande quantité d'eau bouillante. La solution aqueuse s'est troublée par le refroidissement, et a donné, du jour au lendemain, des aiguilles fines qui constituent le nouvel acide. L'eau mère, chauffée de nouveau avec la masse visqueuse, lui a enlevé une nouvelle quantité d'acide qui a cristallisé au bout de quelque temps. Ce traitement ayant été répété un certain nombre de fois, on a fini par obtenir une quantité notable du nouveau produit qui a été purifié par une nouvelle cristallisation dans l'eau et, enfin, par cristallisation dans l'alcool.

L'acide dibenzylcarboxylique ainsi obtenu est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse bouillante se trouble par le refroidissement, en déposant des gouttelettes qui finissent par se concréter en aiguilles fines.

Il fond à 84 degrés. Chauffé sur un verre de montre, il émet des vapeurs à la fois aromatiques et irritantes. Lorsqu'on le chauffe dans un tube, il se volatilise à une température très-élevée et distille.

L'analyse de l'acide cristallisé dans l'alcool a donné des nombres qui conduisent à la formule $C^{16}H^{14}O^{2}$.

Je donnerai ici deux de ces analyses :

I. $0^{gr},2408$ de matière, brûlés dans un courant d'oxygène, ont donné $0^{gr},141$ d'eau et $0^{gr},699$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},224$ de matière, brûlés dans un courant d'oxygène, ont donné $0^{gr},131$ d'eau et $0^{gr},655$ d'acide carbonique.

Il est important de faire remarquer que la combustion n'est complète que dans un courant d'oxygène.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^{2}$.
Carbone	79,17	79,74	79,64
Hydrogène	6,50	6,49	6,19
Oxygène.........	»	»	14,17
			100,00

D'après ces analyses, l'équation suivante exprimerait la formation de l'acide dibenzylcarboxylique :

$$\underbrace{2C^{7}H^{7}Cl}_{\text{Chlorure de benzyle.}} + \underbrace{CO\begin{Bmatrix}Cl\\OC^{2}H^{5}\end{Bmatrix}}_{\text{Éther chloroxycarbonique.}} + 3Na = 3NaCl + H + \underbrace{C^{14}H^{13}\text{-}CO^{2}(C^{2}H^{5})}_{\text{Dibenzylcarboxylate d'éthyle.}}$$

Il est probable que 2 molécules de chlorure de benzyle,

$C^6H^5-CH^2Cl$, s'unissent en perdant HCl sous l'influence du sodium, et que le dibenzyle chloré ainsi formé,

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH^2, \\ C^6H^5-\overset{|}{C}HCl, \end{array}$$

se convertit, par l'action du sodium et de l'éther chloroxycarbonique, en dibenzylcarboxylate d'éthyle,

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH^2, \\ C^6H^5-\overset{|}{C}H-CO^2(C^2H^5). \end{array}$$

L'acide dibenzylcarboxylique résulte, en effet, du dibenzyle, par la substitution de CO^2H à H,

$$\underbrace{C^{14}H^{14}}_{\text{Dibenzyle.}} \qquad \underbrace{C^{14}H^{13}-CO^2H}_{\text{Acide dibenzylcarboxylique.}}$$

L'interprétation de la réaction dont il s'agit repose, comme on voit, sur la transformation du chlorure de benzyle, dans les conditions indiquées, en dibenzyle chloré. Cette transformation n'a pas été réalisée directement; mais on s'est assuré que, lorsqu'on chauffe le chlorure de benzyle à une température élevée, il perd de l'acide chlorhydrique. J'ajoute que le dibenzyle lui-même a été observé parmi les produits de la réaction du sodium sur le chlorure de benzyle et l'éther chloroxycarbonique. Quant aux gaz qui se dégagent, ils sont abondants et renferment de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, du chlorure d'éthyle, ou du moins un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert et absorbable par l'alcool.

Dibenzylcarboxylates. — Les sels de l'acide dibenzylcarboxylique ne montrent qu'une faible tendance à cristalliser.

Le *dibenzylcarboxylate de calcium* est une masse amorphe, très-soluble dans l'eau; sa solution se couvre pendant l'évaporation de pellicules.

$0^{gr},2068$ de ce sel ont donné $0^{gr},0563$ de sulfate de chaux.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Calcium	8,01	8,16

Ce dosage conduit à la formule $(C^{15}H^{13}O^{2})^{2}Ca''$.

Une certaine quantité de dibenzylcarboxylate de calcium a été mélangée intimement avec son poids de chaux vive et ce mélange a été soumis à la distillation sèche. On a recueilli dans le récipient une masse cristalline, mélange de dibenzyle et de stilbène, que l'on peut séparer par des cristallisations dans l'alcool.

Le *stilbène*, beaucoup moins soluble, se dépose le premier sous forme de lamelles rhomboïdales, fusibles entre 115 et 118 degrés. L'identité de ce corps avec le stilbène, $C^{14}H^{12}$, autrefois découvert par Laurent, a été démontrée, non-seulement par la coïncidence des points de fusion, mais encore par l'analyse et par l'action du réactif de Fritzsche. Ce dernier donne, avec le stilbène, des lamelles allongées, très-faciles à reconnaître au microscope à leur forme et à leur couleur orangée.

Voici l'analyse du produit :

I. $0^{gr},2929$ de matière ont donné $0^{gr},188$ d'eau et $0^{gr},9965$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2108$ de matière ont donné $0^{gr},1365$ d'eau et $0^{gr},7173$ d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.		
Carbone......	92,72	92,80	C^{14}.....	93,33
Hydrogène....	7,12	7,18	H^{12}.....	6,67
	99,84	99,98		100,00

Le *dibenzyle* obtenu par la distillation du dibenzylcarboxylate de calcium a été obtenu sous forme de lamelles cristallines fusibles de 52°,5 à 53°,5. Ce point de fusion

est plus élevé de 1 degré que celui du dibenzyle pur, circonstance due au mélange d'une trace de stilbène qui y a été découvert à l'aide du réactif de Fritzsche.

Voici l'analyse du dibenzyle obtenu, qui avait été purifié par distillation sur du sodium :

I. 0gr,1725 de matière ont donné 0gr,123 d'eau et 0gr,5805 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.	
Carbone.......	91,77	C^{14}......	92,31
Hydrogène.....	7,92	H^{14}......	7,69
	99,69		100,00

La formation du dibenzyle, $C^{14}H^{14}$, par la distillation du dibenzylcarboxylate de calcium, $(C^{14}H^{13}O^2)^2Ca''$, qui renferme, dans chaque groupe d'acide, un atome d'hydrogène de moins que le dibenzyle, est un fait du même ordre que la formation de la benzine par distillation du benzoate de chaux. Elle s'explique par la stabilité extrême des groupes hydrocarbonés dont il s'agit et qui offrent une très-grande tendance à se régénérer.

Pour qu'un certain nombre de molécules de ces carbures d'hydrogène puissent se régénérer, il faut que d'autres succombent, en éprouvant une perte d'hydrogène plus ou moins forte. Quant à l'acide lui-même, ses relations avec le carbure d'hydrogène sont exprimées par l'équation suivante

$$\underbrace{C^{15}H^{14}O^2}_{\text{Acide dibenzyl-carboxylique.}} - CO^2 = \underbrace{C^{14}H^{14}}_{\text{Dibenzyle.}}$$

Au reste, en raison de la formation simultanée du dibenzyle et du stilbène, la réaction pourrait encore admettre une autre interprétation : une seule molécule de dibenzyl-

carboxylate de calcium pourrait donner à la fois du stilbène et du dibenzyle.

$$\underbrace{(C^{14}H^{13}O^2)^2Ca}_{\text{Dibenzylcarboxylate de calcium.}} = CO^3Ca + CO + \underbrace{C^{14}H^{12}}_{\text{Stilbène.}} + \underbrace{C^{14}H^{14}}_{\text{Dibenzyle.}}$$

Toutefois, je donne cette équation sous toutes réserves, n'ayant pas eu occasion de vérifier par l'expérience le dégagement du gaz oxyde de carbone.

Le *dibenzylcarboxylate de plomb* est un précipité blanc qui a été obtenu par double décomposition avec l'acétate de plomb et un dibenzylcarboxylate alcalin. Il fond à 146 degrés. Sa composition répond à la formule $(C^{15}H^{13}O^2)^2Pb$, qui se déduit de l'analyse suivante :

0gr,2825 de sel de plomb ont donné 0gr,0955 d'oxyde de plomb.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Plomb.........	31,38	31,48

Le *dibenzylcarboxylate d'argent* est un précipité blanc qui a été obtenu, comme le sel précédent, par double décomposition. Il renferme $C^{15}H^{13}O^2Ag$, formule qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0gr,2195 du sel d'argent ont donné 0gr,0835 d'eau et 0gr,440 d'acide carbonique.

II. 0gr,2065 du sel d'argent ont donné 0gr,0665 d'argent métallique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.	
Carbone.......	54,67	C^{15}......	54,05
Hydrogène.....	4,22	H^{13}......	3,90
Oxygène.......	»	O^2......	9,62
Argent.......	32,20	Ag......	32,43
			100,00

Le petit excès de carbone provient sans doute d'une petite quantité d'acide libre.

Le *dibenzylcarboxylate d'éthyle* a été obtenu sous forme d'un liquide oléagineux, par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide. Il passe à la distillation de 325 à 330 degrés (non corrigé). On ne l'a pas analysé.

MÉMOIRE SUR UNE NOUVELLE LOCALITÉ D'AMBLYGONITE ET SUR LA MONTEBRASITE, NOUVEAU PHOSPHATE D'ALUMINE ET DE LITHINE HYDRATÉ;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

Jusqu'à l'année dernière, l'amblygonite des environs de Penig, en Saxe, avait seule été soumise à l'analyse par Berzélius et par M. Rammelsberg. Les beaux échantillons transparents ou translucides, découverts en 1862, à Hébron (État du Maine), en Amérique, n'avaient donné lieu qu'à quelques essais de M. Brush, paraissant annoncer la présence d'une forte proportion de lithine; leur ressemblance avec le minéral de Penig les avait pourtant fait regarder, sans autre examen, comme de l'amblygonite. Ces échantillons, moins rares et plus transparents que ceux de Saxe, m'avaient permis, en 1863, de déterminer leur système cristallin et leurs propriétés optiques biréfringentes (1).

En 1870, M. Moissenet, ingénieur des mines, me remit un minéral qui venait d'être trouvé en quantité notable dans le filon stannifère de Montebras (Creuse). Ce minéral, assez analogue à l'amblygonite d'Hébron, me parut en différer suffisamment, par ses caractères optiques et par la

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 357.

composition que lui attribuait une analyse imparfaite entreprise au laboratoire d'essais de l'École des Mines, pour le désigner sous le nom de *montebrasite* (¹).

Plus tard, vers la fin de 1871, je reçus de M. Moissenet un nouvel échantillon, provenant de Montebras, qui offrait tous les caractères de l'amblygonite d'Amérique, et qui, par conséquent, se distinguait facilement de la *montebrasite*, comme je l'ai montré dans ma Note lue à l'Académie le 27 novembre 1871.

Postérieurement à la publication de cette Note, les analyses de MM. Pisani (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séance du 26 décembre 1871, t. LXXIII, p. 1479), de Kobell (*Sitzungsberichte* de l'Académie des Sciences de Bavière, séance du 3 février 1872) et Rammelsberg (*Berichte* de la Société chimique de Berlin, séance du 26 février 1872, n° 3, p. 78) ont fait voir que, sous le rapport de la composition chimique, il y avait identité entre la *montebrasite* de Montebras et l'*amblygonite* des environs de Penig. Cette identité doit en effet exister pour la variété de Saxe, car je viens de m'assurer tout récemment qu'une lame taillée sur un échantillon de Penig, suivant une direction à peu près normale à ses deux clivages principaux, offre les mêmes propriétés optiques que les plaques de Montebras dont il sera question plus loin. Mais il n'en est plus de même pour l'amblygonite de l'État du Maine et pour celle de Montebras, dont les analyses viennent d'être exécutées par M. Pisani, puisque, comme le faisaient prévoir les essais pyrognostiques, elles diffèrent des amblygonites de Saxe et de Montebras (ancienne *montebrasite*) par l'absence de la soude, par la prédominance de la lithine et par la présence d'une quantité d'eau notable, tout en s'en rappro-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séances des 31 juillet et 27 novembre 1871, t. LXXIII, p. 306 et 1247.

chant par des proportions presque égales d'acide phosphorique et d'alumine.

Si l'on fait abstraction de l'eau, la soude paraît donc jouer ici un rôle analogue à celui que je lui ai attribué dans certains corps *pseudodimorphes*, et notamment dans le sulfate de potasse ([1]) ; seulement l'amblygonite et la montebrasite appartiennent au même système cristallin, et leurs caractères optiques présentent seuls une incompatibilité complète, tandis que les cristaux de sulfate de potasse offrent deux types voisins, mais incompatibles, suivant qu'ils renferment ou ne renferment pas de soude.

De l'exposé précédent il résulte que les différences existant entre les caractères physiques et chimiques de l'*amblygonite* et de la *montebrasite* semblent être suffisamment tranchées ([2]) pour faire considérer ces substances comme appartenant à deux espèces distinctes, mais très-voisines, l'une anhydre, l'autre hydratée. A l'espèce anhydre, sodicolithique, trouvée la première à Penig par M. Breithaupt, on conservera le nom d'*amblygonite*, qui alors s'appliquera aux anciens échantillons de Penig et aux masses laminaires, blanches ou violacées, abondantes à Montebras ([3]), tandis que l'espèce hydratée et simplement lithique, comprenant actuellement les beaux échantillons laminaires et les cris-

---

([1]) Mémoire sur le *pseudodimorphisme* de quelques composés naturels et artificiels. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 313.)

([2]) Je ferai encore remarquer, comme caractère distinctif d'une importance secondaire, que la *montebrasite* (ancienne amblygonite) des États-Unis et celle de Montebras possèdent au moins trois clivages nettement accusés, parallèles aux faces d'un parallélépipède obliquangle, tandis que, sur les nombreux échantillons de l'*amblygonite* (ancienne montebrasite) de Montebras que j'ai eus entre les mains, je n'ai jamais pu en constater que deux.

([3]) Ce sont ces masses qui, dans ma Note insérée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, du 27 novembre 1871, sont désignées comme *montebrasite*, tandis que le premier échantillon verdâtre de Montebras a été décrit comme *amblygonite*. C'est par respect pour la priorité du nom d'amblygonite que je propose aujourd'hui l'interversion de ces deux désignations.

taux de l'État du Maine, ainsi que quelques masses, les unes verdâtres, fortement translucides ou transparentes, les autres d'un gris cendré, faiblement translucides, ou blanches et opaques, de Montebras, pourra prendre le nom de *montebrasite*. C'est ce nom que j'avais d'abord proposé pour les premières masses provenant de Montebras et dont une analyse erronée avait été faite au laboratoire d'essais de l'École des Mines, comme je l'ai dit plus haut ([1]).

Dans les pages suivantes, je donne une description détaillée des principaux caractères cristallographiques et optiques des deux espèces, ainsi que leurs analyses.

I. — *Espèce anhydre sodico-lithique; Amblygonite.*

L'*amblygonite* de Montebras (nommée montebrasite dans ma Communication à l'Académie du 27 novembre 1871) ne s'est encore rencontrée qu'en masses laminaires, tantôt opaques et d'un blanc mat, tantôt plus ou moins translucides, transparentes même par places et légèrement teintées de violet. Ces masses ne possèdent que deux clivages, s'obtenant à peu près avec la même facilité, mais donnant naissance à des surfaces ondulées et raboteuses, de sorte que, pour mesurer leur inclinaison, on doit en isoler de petites parties, les plus planes possible; mais, même en employant cette précaution, on n'y observe jamais de réflexion assez nette pour fournir des mesures bien rigoureuses, et c'est seulement en répétant ces mesures sur un grand nombre de fragments et en prenant leur moyenne que je suis arrivé à fixer assez exactement l'incidence des deux clivages à 105° 44'. Une observation attentive montre,

---

([1]) A défaut des propriétés optiques qu'on ne peut observer sur les masses opaques, on distingue facilement ces masses de l'amblygonite par la netteté et l'éclat d'un de leurs clivages, par la couleur rouge carmin qu'elles communiquent à la flamme du chalumeau après y avoir fortement décrépité, et par l'eau qu'elles dégagent dans un tube fermé.

en outre, que la netteté des images réfléchies est ordinairement un peu plus grande sur une des surfaces clivées que sur l'autre, ce qui conduit à penser qu'elles n'appartiennent pas à deux plans cristallographiques de même espèce. Toutefois la différence est si petite qu'elle ne peut être appréciée à première vue et encore moins être comparée à celle que j'ai signalée entre la face *p* (clivage nacré) et la face *m* (clivage vitreux) de l'amblygonite (*montebrasite*) d'Hébron [État du Maine] ([1]).

L'insuffisance des caractères géométriques conduisait naturellement à rechercher si l'étude de certaines propriétés optiques permettrait de déterminer le type cristallin du minéral. Or cette étude, qui présente certaines difficultés particulières, tenant au peu d'étendue des parties transparentes et à la présence de nombreuses lames hémitropes dans les échantillons en apparence les plus homogènes, prouve incontestablement qu'on doit rapporter les masses laminaires de Montebras au système *triclinique*.

Pour mieux faire ressortir les analogies et les différences qui existent entre l'*amblygonite* et la *montebrasite*, j'ai admis, dans le premier de ces minéraux, que le clivage le moins réfléchissant avait lieu suivant la base *p* et le clivage le plus réfléchissant suivant la face de gauche *m* d'un parallélépipède obliquangle, dont la face de droite *t* et les dimensions relatives restent jusqu'ici inconnues. L'angle $pm = 105° 44'$ de l'*amblygonite* ne diffère que de $0° 44'$ de son correspondant dans la *montebrasite*.

Les premières recherches optiques ont été entreprises sur des lames minces, coupées normalement aux deux clivages, et elles ont conduit à constater que ces lames sont très-notablement obliques au plan des axes optiques. Pour

---

([1]) *Note sur les propriétés optiques biréfringentes et sur la forme cristalline de l'amblygonite.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 357.)

obtenir des plaques aussi perpendiculaires que possible à ce plan et à la bissectrice de l'angle aigu des axes, il a fallu organiser une série de tâtonnements à l'aide du microscope polarisant ([1]). Le résultat de ces tâtonnements a montré que les plaques les plus parfaites étaient celles dont les surfaces travaillées faisaient des angles presque égaux avec les deux clivages (en moyenne 99° 8′ et 80° 52′ avec *nr*, 99° 25′ et 80° 35′ avec *p*). Les axes optiques sont situés dans un plan qui partage en deux parties très-inégales l'angle aigu = 74° 16′ des deux clivages, et dont la direction est entièrement différente de celle que j'ai reconnue dans la *montebrasite* (ancienne amblygonite) d'Hébron et de Montebras, où le plan des axes se trouve compris dans l'angle obtus de 105 degrés formé par les deux clivages principaux ([2]). Quant à l'orientation exacte de ce plan, elle a été déduite de celle qu'il affecte dans les macles naturelles qui constituent toutes les plaques d'*amblygonite* de Montebras examinées jusqu'à ce jour et qui résultent de l'interposition, dans leur masse, de lamelles hémitropes bissectant presque exactement, les unes l'angle obtus de 105° 44′, les autres l'angle aigu supplémentaire. Ces lamelles, qui se rencontrent souvent sur le même échantillon, où elles se croisent sous un angle très-voisin de 90 degrés, sont quelquefois si minces et si nombreuses, qu'elles transforment la masse entière en un réseau à mailles serrées, sensiblement rectangulaires, où

(1) Tous ces tâtonnements ont été exécutés par M. H. Soleil, avec la patience et l'habileté qu'on lui connaît. Le travail des plaques d'*amblygonite* (ancienne montebrasite) est d'autant plus délicat, qu'avec les meilleurs échantillons que j'aie reçus de M. Moissenet, ces plaques ne doivent guère avoir plus de [illegible] de millimètre d'épaisseur pour offrir toute la transparence nécessaire à l'exécution des retouches que les indications du microscope polarisant peuvent exiger sur leurs surfaces travaillées.

(2) Comme on le verra plus loin, la *montebrasite*, que j'ai découverte en dernier lieu parmi des échantillons de Montebras, possède les mêmes caractères optiques que celle d'Hébron (État du Maine).

les anneaux colorés ne sont visibles, à l'aide du microscope polarisant, qu'en quelques points clair-semés. Heureusement qu'il n'en est pas toujours ainsi et qu'on trouve assez fréquemment des plaques se rapportant à l'un des quatre types ci-après (p. 393) et se prêtant plus ou moins facilement à l'étude des propriétés optiques biréfringentes.

Le n° 1 représente les plaques qui sont partagées en tranches à coupe triangulaire ou trapézienne, 1, 3, 5, 7, 9,..., plus ou moins larges et assez homogènes, par une série de bandes généralement étroites, 2, 4, 6, 8,..., parallèles entre elles et presque parallèles au plan bissecteur de l'angle aigu de 74° 16′; dans ces bandes on reconnaît, à l'aspect fibreux qu'elles présentent, même lorsqu'elles sont éclairées par de la lumière naturelle, une multitude de lamelles excessivement minces. Aussi, tandis que les tranches d'ordre impair permettent d'étudier au microscope polarisant la disposition et la dispersion des anneaux colorés, ce n'est qu'en quelques plages restreintes des bandes paires qu'on peut les examiner. Cet examen suffit toutefois pour montrer que, lorsqu'on a réussi à amener le plan des axes optiques à être aussi normal que possible à la surface travaillée des tranches impaires, il reste très-légèrement oblique à celle des tranches paires; quant à son orientation dans ces dernières, elle ne s'explique que par l'existence de lames parallèles à l'arête *pm*, ayant subi une révolution de 180 degrés autour d'un axe perpendiculaire à cette arête, à quelques minutes près. D'après un grand nombre d'observations faites, à l'aide d'un appareil muni de deux nicols croisés, sur l'extinction maximum dans les bandes d'ordre pair et impair, le plan des axes optiques des premières fait avec celui des secondes un angle de 58° 22′ en moyenne.

La présence des nombreuses lamelles dont il vient d'être question semblerait devoir se manifester sur les cli-

vages p et m, par des stries fines parallèles à leur intersection mutuelle; cependant je n'en ai jamais aperçu la moindre trace au milieu des ondulations qui rendent inégales les surfaces de ces clivages. Cela tient sans doute à ce que les lamelles, si peu épaisses qu'elles ne produisent même pas le phénomène de coloration des lames minces, ne laissent pas distinguer de p et de m leurs faces retournées $\rotatebox{90}{m}$ et $\rotatebox{90}{p}$, dont l'inclinaison sur les premières a une valeur calculée $p\,\rotatebox{90}{m} = 179^\circ 56'$ et $m\,\rotatebox{90}{p} = 180^\circ 4'$, qui échappe à la vue et à la mesure directe ([1]).

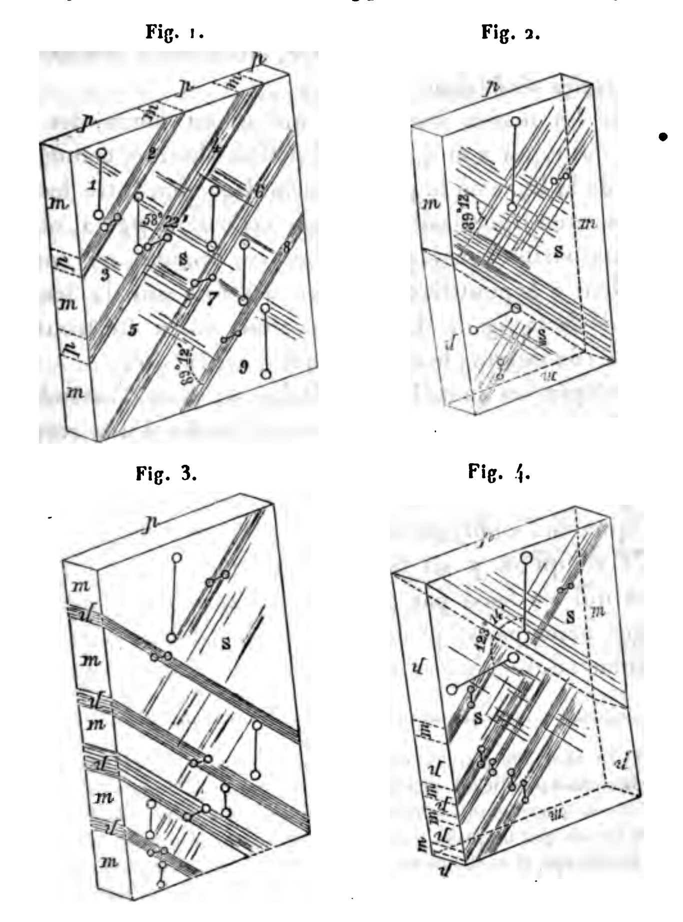
Les *fig.* 2 et 4 sont la représentation des plaques composées de deux grandes plages, hémitropes autour d'un axe perpendiculaire à une surface d'assemblage qui est comprise dans l'angle obtus $pm = 105^\circ 44'$, et fait en moyenne, d'après des mesures directes, un angle de $52^\circ 2'$ avec p, et par suite un angle de $53^\circ 42'$ avec m. Les deux figures ne diffèrent d'ailleurs l'une de l'autre que par les dimensions relatives de leurs plages constituantes, et ces dimensions peuvent varier à l'infini, suivant la place où le plan d'assemblage rencontre les clivages p et m. Chacune des plages est sillonnée par des bandes fibreuses, réduites parfois à de simples filets et orientées comme celles de la *fig.* 1, et par des lamelles, généralement très-minces, parallèles au plan d'assemblage. La marqueterie, souvent très-complexe, produite par la présence des deux systèmes de lamelles s'observe parfaitement dans des rayons parallèles de lumière polarisée, et l'on peut même en obtenir, par la photographie ([2]), des images amplifiées où l'on

---

([1]) Le même fait s'observe dans les cristaux de calcaire et d'aragonite, traversés par des lamelles hémitropes dont la tranche cesse d'être visible sur les faces où elles viennent aboutir, lorsque leur épaisseur est inférieure à une certaine limite.

([2]) Je dois à M. Cornu un certain nombre de ces images, obtenues à l'aide d'un petit microscope solaire installé dans son laboratoire de l'École Polytechnique.

reconnaît que les filets situés dans l'angle obtus sont en général plus unis et moins ondulés que ceux de l'angle aigu. L'inclinaison mutuelle des lamelles appartenant aux deux systèmes a été estimée approximativement à 89° 12'



et 90° 48' sur des plaques bien normales au plan des axes optiques; par sa combinaison avec l'angle de 58° 22' trouvé sur les macles du type n° 1, le nombre 89° 12' conduit à une inclinaison de 123° 14' entre le plan des axes d'une

plage et celui de l'autre plage. (Les mesures prises sur des plaques semblables aux *fig.* 2 et 4 ont oscillé entre 122° 42' et 123° 31'.) Quant au redressement des deux plages par rapport au plan des axes optiques et à leur bissectrice, lorsqu'il est aussi parfait que possible pour l'une, il est légèrement imparfait pour l'autre, absolument comme dans les macles semblables à la *fig.* 1.

Sur les masses laminaires qui m'ont fourni les plaques des types 2 et 4, j'ai quelquefois observé, comme indice de la ligne où le plan d'assemblage rencontre les clivages, une légère saillie, comme celle de la *fig.* 2, ou des sillons, visibles seulement à une vive lumière, qui correspondent à la gouttière dessinée à droite sur la tranche *cachée* de la *fig.* 4. L'angle rentrant *mil* a été trouvé de 181 à 182 degrés; le calcul conduit à 181° 40'.

Lorsque les lamelles parallèles au plan d'assemblage des *fig.* 2 et 4 (1) sont groupées en bandes d'une certaine largeur, on a la disposition représentée *fig.* 3.

Quoique la détermination des données cristallographiques de l'*amblygonite* reste forcément incomplète jusqu'à ce qu'on y ait découvert au moins une troisième face qui ne fasse pas partie de la zone de ses deux clivages principaux, je donne, dans le tableau suivant, un résumé des incidences mesurées et des incidences calcu-

---

(1) Le plan d'hémitropie compris dans l'angle de 105° 44' peut être regardé comme parallèle à une face hypothétique c^1 qui formerait troncature sur l'arête postérieure de droite du parallélépipède dont nous ne connaissons encore que les plans *p* et *m*, en s'inclinant sur *p* de 127° 58'. D'après M. Breithaupt, il existerait un clivage difficile, correspondant à une face semblable, sur les échantillons d'*amblygonite* de Penig. Dans ma Note de 1863, j'avais cru pouvoir utiliser l'inclinaison de ce clivage sur *m* pour calculer la hauteur de la forme primitive de la *montebrasite* (regardée à cette époque comme amblygonite) d'Hébron. Comme on le verra plus loin, M. Dana a constaté la présence d'une face c^1 sur de gros cristaux de *montebrasite* trouvés à Hébron; mais ses incidences paraissent assez différentes de celles que M. Breithaupt a obtenues sur l'amblygonite de Penig.

lées dont l'exactitude peut déjà être regardée comme assez satisfaisante. Pour abréger, je désigne par S la surface travaillée normalement au plan des axes optiques et à la bissectrice de leur angle aigu, par H le plan d'hémitropie compris dans l'angle obtus des deux clivages, et par L le plan des lames situées dans leur angle aigu.

Au point de rencontre des trois arêtes $\frac{m}{S}$, $\frac{S}{p}$, $\frac{p}{m}$ (*fig.* 1, 2 et 3), les angles plans sont :

Angle plan de $m = 97^{\circ}17'20''$
Angle plan de $p = 96^{\circ}55'3''$
Angle plan de $S = 104^{\circ}34'49''$

	Calculé.	Observé.
m:S =	»	99°8′ moy.
p:S =	»	99°25′ moy.
p:m =	»	105°44′ moy.
p:H (*fig.* 4) =	»	52°2′ moy.
m:H(*fig.* 2) =	126°16′	»
	53°44′	»
p:u (*fig.* 4) =	104°4′	104°32′ moy.
m:u (*fig.* 2) =	107°28′	»
m:u (*fig.* 2 et 3) =	178°20′ saillant	»
m:u (*fig.* 4) =	181°40′ rentrant	181° à 182°
S supér. : H (*fig.* 2, 3 et 4) =	89°36′	»
S infér. : H (*fig.* 2 et 4) =	90°24′	»
Arête $\frac{p}{m}$: arête $\frac{S}{H}$ =	101°39′33″	»
p:L (*fig.* 1) =	37°6′	»
m:L (*fig.* 1) =	37°10′	»
p: ≋ (*fig.* 1) =	179°56′ saillant	»
m: ≈ ou u: ≋ (*fig.* 1 et 4) =	180°4′ rentrant	»
S:L supér. =	101°39′50″	»
S:L infér. =	78°20′10″	»
L:H =	89°8′	»
	90°52′	»

Arête $\frac{S}{L}$: arête $\frac{S}{H}$ (*fig.* 1 et 2) $= \begin{cases} \text{»} & 89^\circ 12' \\ 90^\circ 48' & \text{»} \end{cases}$

Arête $\frac{S}{L}$: arête $\frac{p}{m} = \begin{cases} 89^\circ 46' \ldots\ldots\ldots\ldots & \text{»} \\ 90^\circ 14' \ldots\ldots\ldots\ldots & \text{»} \end{cases}$

Le plan des axes optiques fait des angles de $\begin{cases} 12^\circ 29' \text{ avec } m, \\ 67^\circ 13' \text{ avec } p. \end{cases}$

Dans les macles (*fig.* 1), le plan des axes de 1, 3, 5, 7, 9 rencontre celui de 2, 4, 6, 8 sous l'angle de 58° 22' (moy. des nombres observés).

Dans les macles (*fig.* 2 et 4), le plan des axes d'une plage coupe celui de l'autre plage sous l'angle de 123° 14' (observé 122° 42' à 123° 31').

La bissectrice de l'angle aigu des axes est *négative*; elle s'écarte très-peu du plan d'hémitropie H, et fait respectivement des angles de 11° 39' 58" avec l'arête $\frac{p}{m}$; 53° 26' 31" avec l'arête $\frac{p}{S}$; 51° 8' 18" avec l'arête $\frac{m}{S}$.

L'indice moyen a été mesuré sur un prisme de 59° 23', dont l'arête réfringente est très-sensiblement normale au plan des axes optiques ; j'ai trouvé

$$\beta = 1,594 \text{ (raie jaune de la soude).}$$

L'écartement apparent des axes est tel, que les deux systèmes d'anneaux colorés correspondants sont visibles dans l'air. Cet écartement, assez constant pour les diverses plages d'une même plaque et voisin de 86 degrés, se réduit à 71 degrés environ dans quelques échantillons. J'ai obtenu, à 20 degrés C., en opérant dans l'air et dans l'huile [1] sur deux plaques passablement normales au plan des axes optiques et à la bissectrice de leur angle aigu :

---

[1] L'huile employée était très-visqueuse et avait pour indice $n_r = 1,476$; $n_l = 1,478$.

Première plaque.

2 E = 86°23′			ray. rouges.
2 H = 55°18′	d'où	2 E = 86°28′	
2 E = 86°21′			ray. jaunes (soude).
2 H = 55° 8′	d'où	2 E = 86°19′	

Deuxième plaque.

2 E = 70°54′			ray. rouges ;
2 H = 46°20′	d'où	2 E = 71° 0′	
2 E = 70°32′			ray. jaunes.
2 H = 45°59′30″	d'où	2 E = 70°32′	

On voit, d'après ces nombres, que la dispersion *propre* des axes est faible, avec $\rho > \nu$ (¹). On arrive à la même conclusion, en observant, dans l'air ou dans l'huile, les bordures des hyperboles qui traversent les deux systèmes d'anneaux colorés, à 45 degrés du plan de polarisation, et qui offrent du jaune rougeâtre à l'*intérieur*, du bleu à l'*extérieur*. Une étude attentive montre de plus que ces bordures paraissent avoir une couleur légèrement plus prononcée dans un système que dans l'autre, mais que les anneaux y affectent sensiblement la même forme.

Dans le plan de polarisation, les barres transversales

(¹) Dans la *montebrasite* (ancienne amblygonite de l'État du Maine), on a au contraire $\rho < \nu$ autour de la bissectrice aiguë. Or cette opposition dans la dispersion *propre* des axes optiques suffirait pour séparer l'*amblygonite* de la *montebrasite*, car elle constitue un caractère distinctif de la plus haute importance dans les substances cristallisées, et elle paraît être la plus constante de toutes leurs propriétés optiques biréfringentes. Il est, en effet, sans exemple que des échantillons d'une même espèce bien définie, naturelle ou artificielle, quelles que soient d'ailleurs les variations de leurs caractères physiques ou chimiques, possèdent des axes optiques à dispersions opposées, tant que ces axes restent situés dans le même plan ; c'est seulement lorsqu'ils passent d'un plan dans un autre, perpendiculaire au premier, comme on l'observe dans l'orthose, la heulandite et d'autres minéraux, qu'il y a échange de position entre les axes correspondant aux rayons rouges et les axes correspondant aux rayons bleus.

de l'anneau central de chaque système sont bordées par des couleurs dont la disposition contrariée accuse une dispersion *tournante* très-notable ; ces couleurs semblent aussi être un peu plus tranchées autour d'une des barres qu'autour de l'autre ; cependant une différence aussi faible ne permettrait d'admettre l'existence d'une légère dispersion *inclinée*, dont la combinaison avec la dispersion *tournante* suffirait pour caractériser une substance appartenant au système triclinique, que si les plaques d'*amblygonite* de Montebras (ancienne montebrasite) jouissaient d'une homogénéité parfaite (1). La forme doublement oblique du minéral n'est en réalité établie d'une manière incontestable que par l'obliquité sur les clivages *p* et *m* du plan normal à celui dans lequel sont compris ses axes optiques ; car cette obliquité est absolument incompatible avec l'hypothèse d'une forme clinorhombique, où le plan de symétrie serait perpendiculaire au plan des axes optiques et à la bissectrice de leur angle aigu, et dont la dispersion *tournante* serait assez forte.

La chaleur modifie l'écartement des axes optiques qu'elle fait notablement diminuer. Une plaque légèrement oblique à leur plan a fourni dans l'air, pour les rayons rouges,

$$2E = 86^\circ 26' \text{ à } 14^\circ C.; \quad 82^\circ 16' \text{ à } 120^\circ C.$$

Entre ces deux températures, l'un des axes a marché environ deux fois un tiers plus vite que l'autre, le premier s'étant avancé vers la bissectrice de $2^\circ 56'$, et le second seulement de $1^\circ 14'$. La bissectrice s'est donc aussi

(1) Dans les mêmes circonstances, la *montebrasite* d'Hébron et de Montebras offre la dispersion *horizontale* combinée avec une dispersion *inclinée* bien marquée. (Les phénomènes que ces divers genres de dispersion produisent sur les anneaux colorés sont décrits et figurés dans mon *Mémoire sur l'emploi du microscope polarisant*, inséré en 1864 aux *Annales des Mines*, t. VI, 6e série.)

écartée de sa position initiale, et elle s'est déplacée de 0°51′ du côté de l'axe qui a le moins marché (1).

Lorsque j'ai publié ma première Note *sur les propriétés optiques biréfringentes et sur la forme cristalline de l'amblygonite* (*Comptes rendus,* t. LVII, p. 357), je n'avais pu soumettre au microscope polarisant qu'une très-petite lame parallèle au clivage *m*, de la variété de Penig; par suite, ses phénomènes optiques n'avaient été observés que d'une manière très-incomplète. En reprenant récemment une plaque à peu près perpendiculaire à l'arête d'intersection des deux clivages inégaux *p* et *m*, j'ai vu, autour de la bissectrice aiguë *négative,* que le plan des axes optiques est situé dans l'angle aigu $pm = 74° 16'$, que la dispersion propre des axes indique $\rho > \upsilon$, et qu'il existe une notable dispersion *tournante*, combinée à une faible dispersion *inclinée.* Dans l'huile, l'écartement des axes optiques est environ

$$2H = 56°30' \text{ (lumière blanche).}$$

Ces caractères sont ceux de l'*amblygonite* (ancienne montebrasite) de Montebras. La seule différence que les échantillons de Penig offrent avec ceux de Montebras, c'est qu'ils paraissent d'une constitution physique plus homogène, et qu'ils ne sont pas traversés comme eux par des lames hémitropes.

L'*amblygonite* fond facilement à la simple flamme de l'alcool, sans décrépitation et avec un léger bouillonnement, en un verre opalin blanc, bulleux. Au chalumeau, elle communique à la flamme une coloration jaune rougeâtre due à la soude et à la lithine qu'elle renferme; cette coloration permet de la distinguer immédiatement de la *montebrasite,* qui ne contient que de la lithine, et avec

(1) Une plaque de la *montebrasite* d'Hébron, chauffée à 100 degrés environ, n'éprouve aucun changement dans l'apparence de ses anneaux colorés.

laquelle on obtient une flamme d'un beau rouge carmin.

La composition de l'*amblygonite* est établie par les analyses suivantes :

	Amblygonite de Montebras (1).			*Amblygonite* de Penig.
	I	II	III	
	Pisani.	de Kobell.	Rammelsberg.	Rammelsberg.
Fluor	8,20	9,00	10,06	9,44
Acide phosphorique	46,15	45,91	48,55	48,00
Alumine	36,32	35,50	36,36	36,26
Lithine	8,10	6,70	7,96	6,68
Soude	2,58	5,30	0,93	3,29
Potasse	»	»	0,40	0,43
Chaux	»	0,50	»	»
Oxyde de mangan.	0,40	»	»	»
Perte au feu	1,10	0,70	»	»
Silice mélangée	»	0,60	»	»
	102,85	104,21	104,26	104,10
Densité	3,09 à 3,10	»	»	3,11

2° *Espèce lithique hydratée ; Montebrasite.*

Vers la fin de 1871, j'ai reçu de M. Moissenet un nouvel échantillon recueilli à la mine de Montebras, au milieu des masses que j'avais d'abord désignées sous le nom de montebrasite (maintenant *amblygonite*), et signalé comme possédant une transparence inaccoutumée dans cette substance (2). Un examen rapide m'a bientôt fait

(1) Les petits écarts qu'on remarque entre les résultats des trois analyses de l'amblygonite de Montebras tiennent sans doute aux différences que doit présenter la composition d'échantillons plus ou moins translucides et quelquefois opaques, tels que ceux de Montebras. M. Pisani a opéré sur des fragments presque transparents, d'un violet pâle, provenant des plaques que j'ai examinées optiquement.

(2) Depuis cette époque, on a retrouvé la montebrasite en masses laminaires d'un gris cendré ou d'un gris blanchâtre, faiblement translucides ou opaques, comme je l'ai dit p. 388.

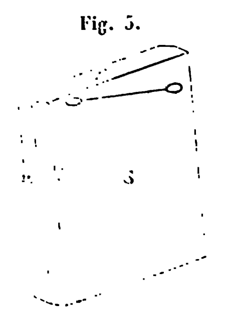
reconnaître qu'il ne s'agissait plus ici de l'ancienne montebrasite (*amblygonite*), mais bien du minéral regardé comme amblygonite, quoique non encore analysé, et dont les plus beaux spécimens, sous forme de masses laminaires ou de gros cristaux ([1]), avaient été trouvés jusqu'à ce jour à Hébron (État du Maine), aux États-Unis. Le nouvel échantillon de Montebras, coloré en vert pâle dans ses parties les plus transparentes, offre en effet les trois clivages principaux p, m, t, que j'ai reconnus sur les masses d'Hébron : le premier très-facile à obtenir et produisant des surfaces unies, d'un éclat légèrement nacré ; le second, moins facile, donnant des surfaces interrompues, à éclat vitreux ; le troisième, plus difficile encore, se manifestant par de petites plages miroitantes, disséminées au milieu de cassures raboteuses. De bonnes mesures, prises sur des portions très-planes des deux premiers, m'ont donné exactement $pm = 105°$. Pour les autres incidences, j'ai obtenu approximativement :

$$mt = 135° \text{ à } 136°; \quad pt = 89° \text{ à } 89° 15'.$$

([1]) Dans la cinquième édition de son *System of Mineralogy*, page 545, M. Dana a figuré un gros cristal de *montebrasite* d'Hébron dont les formes, rapportées au parallélépipède obliquangle produit par les trois clivages principaux p, m, t, et que j'ai adopté en 1863 comme solide primitif de l'amblygonite (maintenant *montebrasite*), paraissent devoir être exprimées par les symboles simples m, t, g^1, g^4, $x = \left(f^{\frac{1}{2}} c^{\frac{1}{4}} g^1\right)$. Malheureusement les mesures indiquées par M. Dana n'ont pu être prises qu'approximativement, à cause des inégalités de la surface des cristaux, et l'on ne saurait les utiliser pour une détermination un peu exacte des dimensions de ce solide primitif. En effet, si l'on admet comme données fondamentales les nombres $mt = 135° 30'$; $pm = 105°$; pt antér. $= 88° 30'$ (bonnes mesures prises sur des plans de clivage); tg^1 *adj.* $= 73° 20'$; mc^1 *adj.* $= 131° 50'$ (mesures approchées obtenues sur les cristaux), on arrive, pour les formes g^4 et $x = \left(c^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{4}} g^1\right)$, à des incidences calculées tellement éloignées des incidences observées (3° à 4° de différence), que le mieux est d'attendre de nouvelles observations faites sur des cristaux plus nets. L'accord entre le calcul et la mesure directe ne s'obtiendrait qu'en ayant recours à des symboles dont l'expression compliquée est tout à fait insolite dans le système triclinique.

La transparence que des fragments convenablement choisis peuvent acquérir, quand ils sont taillés en lames minces, m'a conduit à modifier un peu l'orientation du plan des axes optiques et de leur bissectrice que j'avais admise sur les échantillons d'Hébron. Au moyen de macles artificielles formées de deux lames, dont chacune a été travaillée perpendiculairement aux deux clivages p et m, et qui sont assemblées suivant leurs faces p, je me suis assuré que le plan des axes, situé dans l'angle obtus $pm = 105^{\circ}$, passe bien par l'arête $\frac{p}{m}$, mais qu'il n'est pas tout à fait normal à m, comme je l'avais cru d'abord; il fait en moyenne des angles d'environ $\begin{cases} 82^{\circ} \text{ avec } m, \\ 23^{\circ} \text{ avec } p. \end{cases}$

Fig. 5.



En employant le même procédé de la macle artificielle sur des fragments d'Hébron, j'ai trouvé des nombres à peu près identiques aux précédents.

La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est *négative* et ne paraît pas être tout à fait parallèle à l'arête $\frac{p}{m}$: seulement sa véritable direction, dans le plan qui la contient en même temps que les axes, ne peut pas être déterminée avec beaucoup d'exactitude, à cause de la difficulté d'obtenir des plaques qui lui soient bien perpendiculaires et surtout du grand écartement des axes, même dans

l'huile (1). Cet écartement, qui ne permet jamais de voir le centre des anneaux colorés dans l'air, est essentiellement variable, par suite d'enchevêtrements irréguliers de lames intérieures, dont la présence se trahit, surtout sur les surfaces du clivage nacré, par des moirages ou de faibles angles rentrants visibles à une vive lumière. J'ai trouvé sur un certain nombre de plaques, pour l'angle aigu des axes *rouges*, dans l'huile, entre 14° et 20° C.,

$$2H_{a.r.} = 95°48'; \; 99°39'; \; 101°; \; 102°; \; 102°38'.$$

La mesure de l'angle obtus, autour de la bissectrice *positive*, a fourni

$$2H_{o.r.} = 102°50'; \; 104°21'; \; 106°10'.$$

Dans certains échantillons, l'angle *intérieur* ou réel des axes devient de 90 degrés, et, dans l'huile, il est égal à 102 degrés autour des deux bissectrices. Dans d'autres, il paraît y avoir échange entre la position de la bissectrice de l'angle aigu et celle de l'angle obtus, leurs signes respectifs restant d'ailleurs les mêmes. Ainsi deux lames prises sur le même fragment ont donné

$2H_{r.} = 108°24'$ autour de la bissectrice *négative;*
$97°5'$ autour de la bissectrice *positive.*

---

(1) Autour de la bissectrice de l'angle obtus des axes optiques, les difficultés sont du même genre. On constate bien en effet, par l'extinction maxima simultanée dans les deux parties d'une macle, formée de deux plaques parallèle à m, dont les faces p sont assemblées en se contrariant, que le plan des axes est parallèle à l'arête $\frac{p}{m}$, laquelle doit être un peu oblique à la bissectrice *positive*, puisque les anneaux colorés vus dans l'huile à travers les faces m ne paraissent pas situés à égale distance de la normale à ces faces; mais la position de la bissectrice elle-même ne saurait être indiquée avec précision; car, même en employant des plaques inclinées d'environ 7 à 8 degrés sur m et sensiblement perpendiculaires au plan des axes, il n'est guère possible de mesurer exactement dans l'huile l'angle que chacun d'eux doit faire avec une normale commune aux plaques et à l'arête $\frac{p}{m}$. D'après quelques essais, cette normale ferait avec la bissectrice *positive* un angle d'environ 4 à 5 degrés.

Toutes ces variations de l'écartement des axes optiques sont naturellement accompagnées d'irrégularités plus ou moins grandes dans la forme des anneaux colorés et des hyperboles qui les traversent; mais ce qui reste invariable, ce sont les divers genres de dispersion que j'ai déjà signalés dans les échantillons d'Hébron. La mesure directe indique $\rho < \nu$ pour la dispersion *propre* des axes autour de la bissectrice *négative*.

Cette dispersion, fortement accusée dans un des systèmes d'anneaux dont l'hyperbole, vue à 45 degrés du plan de polarisation, est bordée par du bleu vif à l'*intérieur* et par du rouge à l'*extérieur*, est au contraire très-faible dans l'autre système, où les bordures de l'hyperbole offrent extérieurement et intérieurement des teintes bleues à peine différentes.

Dans le plan de polarisation, les barres transversales de l'anneau central des deux systèmes annoncent l'existence de la dispersion *horizontale*, par la disposition symétrique de leurs bordures; mais ces bordures ont aussi des couleurs notablement plus prononcées dans un système que dans l'autre, seulement la différence se manifeste à l'inverse de celle qu'on voit à 45 degrés du plan de polarisation.

Les caractères qui précèdent annoncent donc dans la *montebrasite* (ancienne amblygonite) de Montebras, comme dans celle d'Hébron, une combinaison, particulière aux cristaux du système triclinique, de la dispersion *horizontale* avec une dispersion *inclinée* bien marquée. Autour de la bissectrice *positive*, la combinaison a lieu entre la dispersion *inclinée* et la dispersion *tournante*.

Les *montebrasites* de Montebras et d'Hébron contiennent exclusivement de la lithine; aussi communiquent-elles une couleur d'un rouge carmin vif à la flamme du chalumeau, où elles fondent très-facilement en émail blanc, avec une décrépitation très-prononcée. Dans le tube fermé, elles dégagent de l'eau qui corrode plus ou moins

fortement le verre. Leur perte au feu est notablement plus forte que celle de l'amblygonite; leur densité est au contraire un peu plus faible.

M. Pisani a trouvé, pour la composition des échantillons laminaires d'Hébron et de la variété verte de Montebras :

	Hébron.	Montebras.
Fluor....	5,22	3,80
Acide phosphorique.	46,65	47,15
Alumine..........	36,00	36,90
Lithine..........	9,75	9,84
Eau.............	4,20	4,75
	101,82	102,44
Densité..........	3,03	3,01

NOTE SUR LA WAVELLITE DE MONTEBRAS;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

La wavellite tapisse, sous forme d'enduits minces, à structure mamelonnée et fibreuse, presque toutes les fentes qui se sont produites dans l'*amblygonite* de Montebras; on remarque même quelquefois que celle-ci perd sa structure laminaire, devient blanche et opaque et passe insensiblement à la première.

Lorsque les enduits sont un peu épais et contiennent des cavités, on y trouve des globules radiés, composés de longues aiguilles minces à sommets éclatants. Ces aiguilles offrent un prisme vertical, fortement cannelé et indéterminable, tronqué sur ses arêtes aiguës par le plan diagonal g^1, et surmonté par un octaèdre rhomboïdal dont deux arêtes culminantes sont remplacées par les faces très-étroites du biseau a^1.

M. Miller, dans son « *Elementary Introduction to*

Mineralogy » a figuré deux solides du même genre, $b^{\frac{1}{2}}$ et e_3, tous deux situés dans la zone $g^1 a^1$, comme l'octaèdre terminal des aiguilles de Montebras; mais leurs incidences ne s'accordent nullement avec celles que j'ai pu mesurer assez exactement. En adoptant d'ailleurs les données cristallographiques fondamentales de M. Miller, la nouvelle forme a pour symbole $e_{\frac{8}{3}}$, et ses angles calculés, comparés aux résultats des mesures directes, sont :

	Calculé.	Observé.
$g^1 e_{\frac{8}{3}}$	$= 123°32'$	$123°$ à $123°25'$
$g^1 e_{\frac{8}{3}}$ sur $e_{\frac{8}{3}}$	$= 56°28'$	$56°20'$ à $57°30'$
$e_{\frac{8}{3}} e_{\frac{8}{3}}$ sur a^1	$= 112°56'$	$113°52'$ moyen.
$e_{\frac{8}{3}} a^1$	$= 146°8'$	$147°$ environ.
$e_{\frac{8}{3}} e_{\frac{8}{3}}$ sur g^1	$= 120°22'$	$121°$ moyen.

La plupart des analyses connues de wavellite y indiquent la présence d'une petite quantité de fluor, pouvant s'élever à 2 pour 100.

M. Pisani a reconnu que la variété de Montebras, qui s'est formée au milieu d'autres phosphates d'alumine fluorifères, contient :

Fluor	2,27
Acide phosphorique	34,30
Alumine	38,25
Eau	26,60
	101,42
Densité	2,33

NOUVEAU PROCÉDÉ D'EXTRACTION DES MÉTAUX PRÉCIEUX CONTENUS DANS LES PYRITES CUIVREUSES;

PAR M. FRÉD. CLAUDET,
Ancien élève de l'École des Mines de Paris.

L'acide sulfurique, qui tient un des premiers rangs parmi les produits chimiques employés dans l'industrie, a été longtemps fabriqué presque exclusivement avec les soufres de Sicile; mais, d'une part, les mesures fiscales qui entravaient leur exportation, d'autre part, l'accroissement progressif de la consommation de cet acide, amenèrent les fabricants à substituer au soufre les pyrites qui se trouvent dans presque tous les pays.

C'est d'Espagne et de Portugal que les fabricants anglais tirent la plus grande partie des pyrites qu'ils emploient, et comme elles sont plus ou moins cuivreuses, les résidus, après extraction du soufre, furent dans le principe vendus aux fondeurs de minerais de cuivre, qui, en raison de l'oxyde de fer constituant la plus forte partie de ces résidus, l'employaient comme flux pour la fonte des minerais de cuivre quartzeux; dans cette opération, on retrouve le cuivre de la pyrite, mais naturellement tout le fer est perdu dans les scories.

L'extraction du cuivre des minerais par voie humide, pratiquée d'abord par M. Longmaid, puis appliquée par M. W. Henderson au traitement des résidus de pyrites d'Espagne et de Portugal, n'a plus donné lieu à cette perte du fer des pyrites; ce mode de traitement a pris un développement considérable, résultant de l'augmentation de l'importation de ces pyrites, qui s'est élevée à 400 000 et 500 000 tonnes par an, et ne cesse de s'accroître encore.

Les pyrites se vendent suivant leur teneur en soufre et

en cuivre; les fabricants qui ne les achètent que pour le soufre revendent le minerai brûlé à des usines, qui font l'extraction du cuivre; c'est une usine de ce genre que M. J.-A. Phillips et moi, tous deux élèves de l'École des Mines de Paris, avons fondée à Widnes, près de Liverpool.

Les pyrites d'Espagne et de Portugal sont composées, en proportions qui ne varient que dans de faibles limites, de divers éléments dont l'analyse suivante peut donner un exemple : c'est celle d'un échantillon des mines de San Domingos, dont l'exploitation, habilement développée par M. J. Mason, fournit environ la moitié de ces pyrites.

Soufre	49,00
Arsenic	0,47
Fer	43,55
Cuivre	3,20
Zinc	0,35
Plomb	0,93
Chaux	0,10
Eau	0,70
Résidu quartzeux	0,63
Oxygène et perte	1,07
	100,00

Dans ce dernier chiffre, 1,07, se trouvent comprises des traces d'un grand nombre de métaux.

Ces pyrites, après avoir été brûlées pour la fabrication de l'acide sulfurique, constituent la matière traitée pour l'extraction du cuivre; elles contiennent, sauf quelques variations :

Soufre	3,76	
Arsenic	0,25	
Fer	58,25	représentant 83 d'oxyde Fe^2O^3.
Cuivre	4,14	

Zinc	0,37
Cobalt.........	Traces.
Argent	Traces.
Plomb.........	1,14
Chaux.........	0,25
Résidu insoluble.	1,06
Eau...........	3,85
Oxygène et perte.	26,93
	100,00

Quant à l'argent, qui n'est mentionné qu'à l'état de traces, il est bien difficile de le doser d'une manière précise dans cette nature de minerai; toutefois, les essais nombreux que j'ai faits m'ont amené à en évaluer la quantité entre 0,0020 et 0,0028, soit de 20 à 28 grammes par tonne; mais, si faible que soit cette proportion, la quantité de pyrite mise en traitement étant très-considérable, je ne doutais pas qu'on ne pût arriver à l'en extraire avec profit, et c'est à quoi je suis parvenu par un procédé qui se lie à celui de l'extraction du cuivre par la voie humide, dont je vais à ce sujet rappeler sommairement la description.

On commence par broyer et tamiser les résidus de pyrites, puis on les grille dans un four à réverbère à très-basse température, avec addition de chlorure de sodium; l'oxydation des sulfures métalliques et la décomposition du chlorure de sodium qui s'ensuit donnent lieu à la formation de sulfate de soude et de chlorure de cuivre soluble. Quand on s'est assuré par des prises d'essai que le minerai a été suffisamment grillé, on le retire du four et, quand il est suffisamment refroidi, on en remplit aux trois quarts environ une grande cuve en bois, à double fond, formant filtre, et on lave à plusieurs eaux légèrement aiguisées d'acide hydrochlorique, jusqu'à épuisement du cuivre. Il reste donc dans la cuve les parties insolubles, qui

consistent presque entièrement en oxyde de fer, et dont l'analyse suivante peut donner un exemple :

Sesquioxyde de fer.....	96,20 = fer métallique 67,35.
Plomb à l'état de sulfate.	0,86
Cuivre...............	0,18
Cobalt...............	Traces.
Alumine..............	0,45
Chaux...............	0,46
Soude................	0,10
Acide phosphorique....	Pas de traces.
Acide arsénique.......	Traces.
Acide sulfurique.......	0,49
Soufre...............	0,16
Chlore...............	0,03
Silice................	1,22
	100,15

Cet oxyde de fer, en raison de sa composition toujours uniforme et de son état de division, est vendu aux forges, qui l'emploient avec avantage à revêtir les fours à puddler.

Revenant aux eaux de lavage, dont il s'agit d'extraire le cuivre, on les coule dans d'autres cuves, dans lesquelles on a mis préalablement des fragments de fer, tels que rognures, etc. ; il se forme ainsi du chlorure de fer, et le cuivre se précipite à l'état métallique, entraînant avec lui la faible quantité d'argent du minerai qui se trouvait dans les eaux.

Le précipité de cuivre est ensuite fondu et raffiné pour le ramener à l'état de *cuivre marchand*.

Dans les eaux dont on a séparé le cuivre se trouvent encore des sels de fer mélangés avec des sels alcalins dont on ne tirait aucun parti; mais, par des opérations ultérieures, nous sommes parvenus, dans notre usine, à obtenir *avec profit*, d'une part, du sulfate de soude à un état de pureté presque absolu, et, d'autre part, de l'oxyde de fer dans

un grand état de division, propre au polissage des glaces.

Les eaux, avant la précipitation du cuivre par le fer, contiennent, comme nous l'avons dit, l'argent du minerai qui s'y est dissous à l'état de chlorure. Pour l'en extraire, on devait naturellement penser d'abord à le précipiter par le cuivre métallique; mais, l'argent étant soluble dans un mélange de chlorure de sodium et de bichlorure de cuivre, la précipitation ne peut avoir lieu tant que tout le bichlorure n'est pas amené à l'état de protochlorure par le cuivre métallique qu'on a ajouté. Alors la minime quantité d'argent se trouve bien précipitée avec le cuivre en excès, mais aussi avec du protochlorure de cuivre que le chlorure de sodium en solution n'est plus suffisant pour dissoudre. Il faut donc recourir à une nouvelle séparation, et les frais de cette opération compliquée absorbent plus que la valeur de l'argent : ce procédé n'est donc pas *industriel.*

Il y a un autre moyen de séparer l'argent du cuivre, et qui consiste à faire du sulfate de cuivre avec le précipité; mais le traitement du minerai a surtout pour but la production du cuivre *métal*, et non du sulfate de cuivre dont la consommation est restreinte, en sorte que ce procédé n'est applicable que dans de faibles limites.

Je devais donc chercher un autre mode de séparation, et je suis parvenu, après de nombreuses recherches, à trouver et à mettre en pratique un procédé dont je vais donner la description : il est fondé sur ce fait que l'iodure d'argent est presque complétement insoluble dans une dissolution de chlorure de sodium à la température ordinaire.

Le minerai grillé avec le sel marin subit, comme nous l'avons dit, plusieurs lavages successifs ; mais ce ne sont guère que les trois premières eaux qui contiennent une quantité d'argent suffisante pour mériter d'être traitées. Nous avons reconnu par expérience que les deux premières eaux contiennent environ 83 pour 100, et les trois pre-

mières eaux 95 pour 100 de tout l'argent dissous. D'après l'analyse d'une de ces eaux marquant 1,24 à l'aréomètre, un mètre cube de cette liqueur contenait :

Sulfate de soude	144,171 gr
Chlorure de sodium	63,914
Chlore en combinaison avec les métaux	66,143
Cuivre	52,855
Zinc	6,857
Plomb	0,571
Fer	0,457
Chaux	0,743
Argent	0,0437
	335,7547

Nous avons négligé dans cette analyse de faibles quantités d'arsenic, de bismuth et autres métaux.

Nous ne donnons ce résultat que comme exemple, car l'argent que nous notons pour 43gr,7 varie dans nos opérations de 25 à 75 grammes par mètre cube, suivant la richesse du minerai et le degré de concentration des liqueurs.

Ce sont donc les eaux seules des trois premiers lavages que nous employons. On les coule dans une citerne en bois, où on les laisse reposer, pour en séparer les substances solides entraînées ; et, en vue de n'employer que la quantité d'iodure de potassium absolument nécessaire, on commence par doser l'argent contenu dans cette liqueur. A cet effet, on en prend une mesure déterminée que l'on étend d'eau, et à laquelle on ajoute un peu d'acide hydrochlorique pour retenir tout le cuivre en dissolution ; puis on y verse quelques gouttes d'une solution faible d'iodure de potassium, qui fait passer le chlorure d'argent soluble à l'état d'iodure d'argent insoluble. En même temps, par l'addition d'une solution d'acétate de plomb, on détermine la formation d'un fort précipité plombeux qui en-

traîne tout l'argent. Ce précipité est séché, puis fondu avec un flux, auquel on ajoute du fer métallique; on coupelle le plomb argentifère qui en résulte; et du poids du bouton d'argent on déduit la quantité de ce métal contenue dans les eaux.

On fait alors passer les eaux titrées et éclaircies dans une autre cuve; on y verse la quantité d'iodure de potassium reconnue nécessaire par l'essai, que l'on a étendue d'une quantité d'eau égale au dixième environ de la quantité de liqueur cuivreuse. On agite tout le liquide, puis on laisse déposer pendant quarante-huit heures : la liqueur surnageante est alors claire; on la soutire, on remplit de nouveau la cuve pour répéter l'opération, et ainsi de suite [1]. Chaque quinzaine, on recueille tout le dépôt qui s'est accumulé : il est principalement composé de sulfate de plomb, d'iodure d'argent et de sels de cuivre; ces derniers sont facilement séparés par un lavage à l'acide hydrochlorique faible. Le dépôt, ainsi débarrassé des sels de cuivre, est décomposé par le zinc métallique qui, en présence de l'eau, réduit rapidement et complétement l'argent, en s'unissant à l'iode et formant de l'iodure de zinc soluble. Il s'est ainsi produit :

1° De l'iodure de zinc soluble qui, séparé par filtration, est titré et employé en substitution d'iodure de potassium dans les opérations subséquentes pour précipiter de nouvelles quantités d'argent;

2° Un dépôt riche en argent, composé en grande partie de plomb à l'état métallique et à l'état de sulfate, et contenant en outre diverses substances, dont l'analyse sui-

---

[1] Ces liqueurs que l'on soutire contiennent encore une faible proportion d'argent dissous, environ 5 grammes par mètre cube; car, comme nous l'avons dit, l'iodure d'argent n'est pas absolument insoluble dans ces eaux; il est à peine nécessaire d'ajouter qu'elles rentrent ensuite dans le travail ordinaire de l'extraction du cuivre.

vante d'un échantillon desséché peut être donnée comme exemple :

Argent	5,95
Or	0,06
Plomb	62,28
Cuivre	0,60
Oxyde de zinc	15,46
Oxyde de fer	1,50
Chaux	1,10
Acide sulfurique	7,68
Résidu insoluble	1,75
Oxygène et perte	3,62
	100,00

Cette analyse fait voir que tout l'iode de l'iodure d'argent est entré en combinaison avec le zinc et devenu soluble, puisque le dépôt n'en contient pas, ou seulement des traces.

L'or, qui n'avait pas encore été mentionné, apparaît ici pour la première fois, et l'on peut demander comment il s'y trouve : il existait donc dans le minerai et il paraîtrait que, dans l'opération du grillage, il se forme du chlorure [illegible]

[illegible]

et a produit 80800 francs, déduction faite des frais de fonte et d'affinage.

La dépense spéciale à la séparation des métaux précieux s'est élevée à 10 400 francs. Dans cette dépense sont compris 137 kilogrammes d'iode, représentant la perte de cette substance, et 1900 kilogrammes de zinc; et il est assez remarquable que l'or, qui n'existe dans le minerai qu'en quantité inappréciable, ait suffi, cependant, pour couvrir tous les frais de l'opération.

La dépense du fait de l'iode, déjà élevée, est devenue bien plus considérable par l'augmentation anormale du prix de ce produit. Elle a appelé mon attention sur l'emploi direct qu'on pouvait faire des lessives de cendres de varech au lieu d'iodure de potassium. Les expériences récentes que nous avons faites dans cette voie ont répondu à notre attente. Non-seulement nous sommes parvenus à utiliser par ce moyen tout l'iode contenu dans ces varechs, et dont une grande partie, comme on le sait, est perdue aujourd'hui, mais aussi ces essais m'ont suggéré l'idée d'une opération inverse, dont je m'occupe, pour fabriquer l'iode, et qui consiste à précipiter ce métalloïde des lessives de varech, au moyen d'un sel d'argent.

Cette extraction de 20 grammes de métaux précieux par tonne de pyrites brûlées n'est sans doute pas considérable; mais, si l'on réfléchit que l'opération pourrait être appliquée, en Angleterre seulement, à 340000 tonnes de minerai, et produire ainsi, avec un bénéfice élevé, 7200 kilogrammes de métaux précieux, d'une valeur de 1,700,000 fr., on reconnaîtra qu'un tel résultat annuel n'est pas à négliger.

Le procédé que nous avons décrit peut aussi s'employer pour divers autres minerais cuivreux, susceptibles d'être traités par voie humide, et nous commençons à l'appliquer aux minerais de cuivre du Cornouailles, contenant généralement plus d'argent que les pyrites d'Espagne, et

qui jusqu'à présent sont travaillés par voie sèche et au seul point de vue de l'extraction du cuivre.

Les résultats que nous venons d'exposer montrent à quel point il est important, en métallurgie, d'opérer sur des masses considérables : on obtient ainsi des profits là où les mêmes procédés appliqués à des quantités restreintes n'eussent donné que des pertes.

Nous ferons aussi, à ce sujet, la remarque que de grandes quantités de métaux précieux ont été perdues et se perdent journellement dans les exploitations métallurgiques ; et nous ne doutons pas que bien des résidus sur divers points du globe, qui ont été négligés comme trop pauvres, ne soient un jour soumis à un nouveau traitement, pour en séparer l'or et l'argent qu'ils recèlent.

SUR UN MERCAPTAN SILICIQUE ET SUR UN CHLOROBROMURE DE SILICIUM;

Par MM. C. FRIEDEL et A. LADENBURG.

Après nos recherches sur le silicichloroforme et sur le siliciiodoforme, le chlorosulfure de silicium découvert par M. Isidore Pierre (1) se présentait comme le seul composé volatil du silicium dont la constitution parût en désaccord avec le poids atomique nouveau du silicium et avec la tétratomicité de cet élément. Le savant chimiste qui avait obtenu ce produit, en petite quantité à la vérité, lui avait assigné la formule $SiCl^2$ $(Si = 21, S = 16)$ et avait appuyé ces rapports par la détermination de la densité de sa vapeur, qu'il avait trouvée correspondant à une condensation en trois volumes, telle qu'on l'admettait alors pour le chlorure de silicium. Il regardait les résultats qu'il avait obtenus comme fournissant un argument en faveur de la formule SiO^3 pour la silice. Si, au contraire,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIV, p. 286.



on cherche à traduire la formule indiquée dans le langage actuel, on arrive aux rapports très-compliqués $Si^3Cl^8S^2$, inadmissibles en raison du point d'ébullition peu élevé que l'auteur assigne au composé chlorosulfuré. Nous avons entrepris l'étude de ce produit avec l'espoir de le faire rentrer parmi ceux dont les formules sont exprimées simplement à l'aide du poids atomique $Si = 28$, et dont la constitution est une conséquence directe de la tétratomicité du silicium.

Deux motifs en particulier nous donnaient le droit de supposer que le corps de M. Isidore Pierre n'était pas une substance pure : d'abord il n'avait pas un point d'ébullition fixe et était obtenu par une seule distillation d'un mélange renfermant du chlorure de silicium; ensuite la densité de vapeur ne s'accordait avec la formule indiquée qu'à la condition d'admettre une condensation en 3 volumes.

Nous avons commencé par préparer une quantité suffisante du produit en suivant exactement les indications de M. Is. Pierre. Nous avons fait passer de l'hydrogène sulfuré sec à la surface d'une couche de chlorure de silicium; le gaz mélangé de vapeur traversait un tube de porcelaine chauffé au rouge. Comme l'avait déjà fait observer l'auteur de la découverte de ce produit, sa préparation est extrêmement longue et pénible, et il faut plusieurs jours de travail et l'emploi d'une proportion considérable de chlorure de silicium pour recueillir quelques dizaines de grammes de liquide dans les tubes en U fortement refroidis qui terminent l'appareil. En huit jours, 250 grammes de chlorure de silicium nous ont donné 85 grammes de produit.

Ce dernier commençait à bouillir à 63 degrés, et avait entièrement passé à la distillation à 130 degrés. Il avait laissé un faible résidu formé de soufre et de sulfure de silicium. Après cinq distillations fractionnées, le liquide

s'était partagé en six portions dont le poids était devenu invariable. On avait recueilli :

Entre 59 et	67°	35gr
67 et	90	5
90 et	95	10
95 et	97	20
97 et	100	5
Au-dessus de	100	10

La portion inférieure ne renfermait pas de soufre et n'était évidemment autre chose que du chlorure de silicium ; ce dernier, à l'état de pureté, bout à 59 degrés. La portion bouillant entre 95 et 97 degrés renfermait au contraire beaucoup de soufre ; nous avons pensé qu'elle constituait le chlorosulfure de M. Is. Pierre sensiblement pur. C'est un liquide limpide, qui se décompose rapidement avec l'eau, en dégageant de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré et en donnant de la silice. Il fume à l'air et répand une odeur d'hydrogène sulfuré.

Pour doser le chlore et le silicium dans ce produit, on a introduit dans une ampoule d'un poids connu une quantité pesée du liquide. L'ampoule a été scellée dans un tube rempli d'ammoniaque étendue et brisée. Dès que la décomposition en silice, chlorhydrate et sulfhydrate d'ammoniaque a été complète, le contenu du tube a été évaporé à sec, au bain-marie, dans une capsule de platine, repris par l'eau, filtré. Dans le liquide filtré, le chlore était précipité à l'état de chlorure d'argent. Sur le filtre, on avait à la fois le verre de l'ampoule et la silice.

Pour le dosage du soufre, on a employé la méthode de M. Carius : on a oxydé la substance dans un tube scellé, à l'aide de l'acide azotique, sursaturé par l'ammoniaque, évaporé à sec, repris par l'eau, filtré pour séparer la silice, et précipité l'acide sulfurique dans le liquide filtré par le chlorure de baryum.

I.	Matière employée	gr 0,374
	Silice	0,136
	Chlorure d'argent	0,955

Cette analyse a été faite en décomposant le produit par l'ammoniaque étendue dans un tube scellé. Pour les suivantes, l'attaque a été faite également en vase clos par l'acide azotique.

II.	Matière employée	gr 0,3335
	Silice	0,1205
III.	Matière employée	0,3955
	Sulfate de baryte	0,5535
IV.	Matière employée	0,3295
	Silice	0,1155
	Sulfate de baryte	0, 458

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie $SiCl^3SH$.
Si....	16,96	16,86	»	16,36	16,72
Cl^3....	63,16	»	»	»	63,57
S.....	»	»	19,21	19,09	19,11
H....	»	»	»	»	0,59
					99,99

Ces analyses ont conduit aux rapports $SiCl^3S$ et non à ceux exprimés par la formule $SiCl^2S$ auxquels nous nous attendions. La formule trouvée nous a paru peu vraisemblable : en effet elle renferme un nombre impair d'atomes monoatomiques, et elle devrait par suite être doublée, ce qui s'accorde difficilement avec la volatilité du produit. En second lieu, la formation du composé $SiCl^3S$ devrait être accompagnée de la mise en liberté d'une certaine quantité d'hydrogène, ce qui paraît bien peu vraisemblable

$$SiCl^4 + H^2S = SiCl^3S + HCl + H \text{ (1)}.$$

(1) Lorsque nous supposions encore que la formule du chlorosulfure pouvait être $SiCl^2S$, nous avons cherché à préparer un pareil composé par

Toutes ces considérations nous ont conduits à supposer la présence, dans le composé, d'un atome d'hydrogène; alors son mode de formation et sa constitution ne présentaient plus aucune anomalie. L'équation suivante rendait compte de sa production

$$SiCl^4 + H^2S = SiCl^3SH + HCl,$$

et, le groupe monoatomique $(SH)'$ remplaçant Cl, le type du composé nouveau se rapportait à celui du chlorure de silicium.

La quantité d'hydrogène correspondant à la formule $SiCl^3SH$ est très-faible, et, la présence de cet élément ayant une importance particulière, il nous a semblé qu'il fallait des précautions particulières pour le doser.

Nous avons tenu à isoler l'hydrogène à l'état gazeux; nous y avons réussi en introduisant une ampoule de verre contenant une quantité pesée de matière et fermée avec un petit bouchon de cire dans un tube disposé comme pour un dosage d'azote par la méthode de M. Dumas, mais renfermant seulement du cuivre réduit et une petite colonne de carbonate de plomb. Le cuivre réduit et le carbonate de plomb avaient été séchés avec soin. Lorsque l'air eut été chassé du tube à l'aide de l'acide carbonique et de la pompe, on chauffa le cuivre au rouge, puis on fondit le petit bouchon de cire, et l'on volatilisa peu à peu la matière à analyser. Tout le tube étant chauffé, on le balaya avec de l'acide carbonique, et alors il resta, dans la cloche renversée sur le mercure, une certaine quantité d'un gaz non absorbable par la potasse. Le gaz mesuré et analysé s'est trouvé formé d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone. La présence d'oxyde de carbone n'a rien d'étonnant;

---

l'action du chlorure de soufre en vapeur Cl^2S^2 sur le silicium cristallisé chauffé au-dessous du rouge.

Les deux corps réagissent facilement; mais on n'obtient que du chlorure de silicium, et du soufre est mis en liberté.

à la température à laquelle était porté le tube, une partie de l'hydrogène avait dû réduire l'acide carbonique en mettant en liberté un volume d'oxyde de carbone égal au sien. En effet, un peu d'eau s'était déposée à l'extrémité froide du tube, pendant la décomposition de la substance.

Il y a toutefois une petite incertitude provenant de ce qu'une partie de l'oxyde de carbone pourrait provenir de la décomposition de l'acide carbonique par le silicium qui a pu être mis en liberté. Cette incertitude ne porte d'ailleurs que sur une très-faible partie du gaz; car, en ne tenant compte que de l'hydrogène, on trouve 0,43 pour 100, et en comptant l'oxyde de carbone comme hydrogène, 0,71 pour 100. La théorie exige 0,59 pour 100.

I. Matière employée, $0^{gr},4715$. Volume du gaz mis en liberté, 40^{cc} à 16°, et sous la pression de 759^{mm} mesurée à la température de $23^{\circ},5$. Le gaz a été analysé. On en a pris 20 volumes, auxquels on a ajouté 56 volumes d'air; en tout 76 volumes.

Après détonation, il est resté 54 volumes.

Après absorption par la potasse, il est resté 46 volumes.

D'où il résulte que le volume de l'acide carbonique et par conséquent celui de l'oxyde de carbone étaient de 8 volumes. Le gaz a donc diminué de 4 volumes par la formation de l'acide carbonique, et de 18 volumes par la production de l'eau. L'hydrogène du mélange occupait donc 12 volumes.

On a confirmé ce résultat par un dosage d'hydrogène fait par la méthode ordinaire des combustions, mais en opérant avec une quantité notable de matière.

II.	Matière employée............	gr 1,2935
	Eau	0,0675

ou en centièmes :

	I.	II.	Théorie.
H....	0,43—0,71 (1)	0,58	0,59

(1) Suivant que l'on compte l'hydrogène seul ou tout le gaz.

Les analyses s'accordent complétement avec la formule $SiCl^3SH$.

Elles ont d'ailleurs été confirmées par le chiffre trouvé pour la densité de la vapeur. La détermination a été faite par la méthode de Gay-Lussac. On a trouvé :

Substance employée..............	$0^{gr},3485$
Volume de la vapeur..............	92^{cc}
Température du bain..............	$167^{o},5$
Hauteur du mercure dans la cloche..	143^{mm}
Hauteur barométrique............	$759^{mm},7$
Température extérieure...........	16°

Ces données conduisent au nombre 5,78. La théorie exige 5,83.

Le composé découvert par M. Isidore Pierre est donc un chlorosulfhydrate de silicium, qui peut être considéré comme un trichlorure de l'acide sulfhydrosilicique. Il constitue un liquide limpide, incolore, bouillant à 96 degrés, répandant l'odeur de l'hydrogène sulfuré et de l'acide chlorhydrique, et se décomposant rapidement à l'air en silice, hydrogène sulfuré et acide chlorhydrique. Ce composé renferme un hydrogène sulfhydrique ; nous n'avons pas réussi à remplacer cet hydrogène par du sodium.

L'alcool absolu décompose le chlorosulfhydrate de silicium à la température ordinaire, avec dégagement d'acide chlorhydrique, comme il le fait pour le chlorure de silicium. On pouvait s'attendre, en faisant réagir 3 molécules d'alcool sur 1 molécule du composé silicique, à obtenir un éther $SiSH(OC^2H^5)^3$, par le remplacement de 3 Cl par 3 oxéthyles. Ce composé paraît bien se produire ; mais nous n'avons pas réussi à l'isoler à l'état de pureté. Lui-même est attaqué par l'alcool, avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de silicate d'éthyle bouillant à 165 degrés, qui ne peut pas en être séparé par distillation. Le produit de la réaction est un liquide bouillant entre 164

et 167 degrés, qui renferme 11 pour 100 de soufre. Le composé $SiSH(OC^2HS)^3$ pur en contiendrait 16 pour 100.

		gr
I.	Matière employée	0,2655
	Silice	0,0795
	Sulfate de baryum	0,226
II.	Matière employée	0,446
	Silice	0,1305
	Sulfate de baryum	0,352

ou en centièmes :

	I.	II.	$Si(C^2H^5O)^4$.	$SiSH(C^2H^5O)^3$.
Si	13,97	13,66	13,46	14,28
S	11,7	10,8	»	16,32

Lorsqu'on fait réagir l'alcool absolu avec ce produit, le mélange s'échauffe, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il reste un liquide bouillant entre 165 et 168 degrés, ne renfermant plus de soufre, et ayant l'odeur de l'éther silicique. Un dosage de silice qui a été fait prouve d'ailleurs que c'est bien l'éther silicique.

0gr,343 du produit décomposés par l'ammoniaque alcoolique ont donné : silice 0,0955, c'est-à-dire 12,99 pour 100 de silicium.

La formation de l'éther silicique, aux dépens du corps sulfuré, a lieu en vertu de l'équation

$$SiSH(C^2H^5O)^3 + C^2H^5OH = Si(C^2H^5O)^4 + SH^2.$$

On obtiendrait sans doute le corps $SiSH(C^2H^5O)^3$ à l'état de pureté en opérant sur une plus grande quantité de matière et en faisant réagir l'alcool sur un grand excès de chlorosulfhydrate.

La réaction du brome sec sur le chlorosulfhydrate de silicium est particulièrement intéressante. Elle prouve instantanément et de la manière la plus évidente la présence de l'hydrogène dans le composé. Elle fournit en même

temps un composé nouveau, le chlorobromure de silicium, dont nous avons indiqué la formation probable dans la réaction du brome sur le silicichloroforme ([1]).

Le brome, versé goutte à goutte dans un vase où se trouve le chlorosulfhydrate refroidi, l'attaque avec un fort dégagement d'acide bromhydrique; après quelque temps, la réaction devient moins vive, le liquide se colore et il faut chauffer pour achever la réaction. Celle-ci est exprimée par l'équation

$$SiSHCl^3 + Br^2 = SiBrCl^3 + SBr + BrH.$$

On obtient à très-peu près la quantité théorique de chlorobromure de silicium. Quand on distille le produit de la réaction, la moitié passe entre 80 et 90 degrés et il reste dans le vase distillatoire un liquide qui ne bout pas encore à 220 degrés. Ce dernier a une odeur rappelant celle du chlorure de soufre; il a été considéré comme du bromure de soufre. La portion distillée, ayant été dépouillée d'un excès de brome à l'aide du mercure, a été de nouveau distillée; après deux distillations fractionnées, on a obtenu un produit bouillant d'une manière constante entre 79 et 82 degrés; au-dessous et au-dessus de ces limites, il ne passait que quelques gouttes.

Le liquide bouillant de 79 à 82 degrés a été analysé par les procédés qui ont été employés pour le silicichloroforme ([2]), c'est-à-dire en décomposant le produit en tube scellé par l'ammoniaque étendue, évaporant à siccité, reprenant par l'eau, recueillant sur un filtre la silice et l'ampoule et précipitant le chlore et le brome dans le liquide filtré.

On a trouvé des nombres correspondant à la formule $SiBrCl^3$.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 434.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 432.

I. 0gr,4855 de matière ont donné :
0,137 de silice,
1,404 de chlorure et de bromure d'argent.

II. 0,499 de matière ont donné :
0,1365 de silice,
1,4445 de chlorure et de bromure d'argent.

III. 0,487 de matière ont donné :
0,1395 de silice.

IV. 0,437 de matière ont donné :
0,1233 de silice,
1,2655 de chlorure et de bromure d'argent;

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Si...	13,16	12,77	13,02	13,17	13,05
Cl...	49,76 (1)	49,85	»	49,87	49,65
Br...	37,39	37,45	»	37,47	37,29
	167,31	100,07		100,51	99,99

La densité de vapeur a été déterminée par le procédé de Gay-Lussac. On l'a trouvée de 7,25 ; la formule $SiCl^3Br$ correspond à 7,42.

Cette valeur résulte des données suivantes :

Poids de la substance...........	0gr,2448
Volume de la vapeur...........	51cc,5
Température de la vapeur.......	129°
Hauteur du mercure dans la cloche.	187mm
Hauteur barométrique..........	758mm,6
Température extérieure.........	21°

Le chlorobromure de silicium constitue un liquide incolore, fumant à l'air, décomposable par l'eau en silice, acide chlorhydrique et acide bromhydrique, et présentant

(1) On a déduit la proportion de chlore et de brome du poids de chlorure et de bromure d'argent en admettant qu'il y a 3 molécules de chlorure pour 1 de bromure.

la plus grande analogie avec le chlorure de silicium. Il bout à 80 degrés.

Ainsi que nous l'avons indiqué dans le Mémoire cité plus haut, on obtient le même chlorobromure en faisant réagir le brome sur le silicichloroforme. Nous ajouterons aux indications déjà données les quelques remarques suivantes. Pour rendre complète l'action du brome, il faut chauffer le silicichloroforme avec le brome, en tube scellé, à 100 degrés, pendant un temps assez long. Lorsqu'on ouvre les tubes, on voit se dégager de l'acide bromhydrique, mélangé, peut-être, d'acide chlorhydrique. Par distillation fractionnée du liquide, on isole une partie bouillant de 78 à 82 degrés, et ayant toutes les propriétés du chlorobromure qui vient d'être décrit (¹). Au-dessus et jusqu'à 100 degrés, on recueille une petite quantité de liquide, qui renferme très-probablement d'autres chlorobromures de silicium. C'est ce que semble prouver l'analyse suivante :

Matière employée (bouillant vers 100 degrés).	$0^{gr},322$
Silice	0,074

soit en centièmes $Si = 10,73$. La formule $Si Br^2 Cl^2$ exige 10,81.

Nous n'avons eu entre les mains que trop peu de produits pour déterminer d'une manière positive la nature de ces chlorobromures supérieurs.

La constitution du chlorosulfhydrate de silicium que nous venons d'étudier le rapproche des sulfhydrates des radicaux hydrocarbonés ou mercaptans. D'après cette composition, on peut en effet le considérer comme l'analogue du mercaptan méthylique CH^3SH, avec cette diffé-

(¹) Récemment MM. Friedel et Silva d'une part et M. Paterno de l'autre ont réalisé une réaction tout à fait pareille, en chauffant le chloroforme avec du brome à une température de 170 degrés; il se produit un chlorobromure de carbone bouillant de 103-104 degrés, avec dégagement d'acide bromhydrique. (Voir *Bulletin de la Société chimique*, 2ᵉ série, t. XVII, p. 538.)

rence qu'il renferme 3 atomes de chlore à la place de 3 atomes d'hydrogène. On peut donc, si l'on veut faire usage de la nomenclature que nous avons employée pour le silicichloroforme et pour les composés analogues, le désigner par le nom de *silicimercaptan trichloré*.

L'analogie que nous voulons faire ressortir par ce nom porte essentiellement sur la constitution des deux composés, sur le groupement mécanique des atomes. Les différences de propriétés qui appartiennent aux éléments entrés en combinaison subsistent néanmoins : c'est ainsi que l'eau décompose le silicimercaptan trichloré, comme elle décompose le chlorure de silicium et le sulfure de silicium, tandis qu'un mercaptan méthylique chloré serait stable en présence de l'eau au moins à la température ordinaire.

Néanmoins il existe des réactions où l'analogie se maintient complète entre les deux corps; c'est ce qui a lieu pour celle du brome. Nous venons de voir que le brome décompose à la température ordinaire le silicimercaptan trichloré en donnant du chlorobromure de silicium, du bromure de soufre et de l'acide bromhydrique. Nous avons constaté que le mercaptan éthylique se comporte avec le brome d'une manière tout à fait analogue. Lorsqu'on verse du brome goutte à goutte sur du mercaptan, on voit se produire un vif dégagement d'acide bromhydrique sans que le liquide se colore. Quand on a ajouté 8 atomes de brome pour 1 molécule de mercaptan, on distille; on recueille alors un liquide bouillant à 39 degrés, insoluble dans l'eau, brûlant avec une flamme verte, et qui n'est autre chose que du bromure d'éthyle; dans le vase distillatoire, il reste du bromure de soufre.

La réaction s'est donc accomplie suivant l'équation

$$C^2H^5SH + Br^3 = C^2H^5Br + SBr + BrH,$$

tout à fait parallèle à celle formulée plus haut

$$SiCl^3SH + Br^3 = SiCl^3Br + SBr + BrH.$$

On voit que l'action du brome sur les mercaptans diffère entièrement de celle qu'exercera le même élément sur les alcools, et que le silicimercaptan se range à ce point de vue aussi à côté des mercaptans carbonés.

SUR UN ANHYDRIDE MIXTE SILICO-ACÉTIQUE;

PAR MM. C. FRIEDEL ET A. LADENBURG [1].

La découverte faite par Gerhardt des anhydrides dérivés des acides monobasiques, et des anhydrides mixtes correspondant à deux acides monobasiques, devait faire prévoir l'existence d'autres anhydrides mixtes renfermant des radicaux d'acides polybasiques. On peut en imaginer de divers ordres et résultant d'une élimination d'eau plus ou moins complète dans le groupement polybasique, soit par substitution, soit par simple déshydratation ; mais nous ne voulons parler ici que des anhydrides complets, dans lesquels tout l'hydrogène typique est remplacé par des radicaux d'acides.

On n'en connaît pas encore de pareils.

Dans un travail publié en 1864, MM. Kaemmerer et Carius [2] ont bien annoncé avoir obtenu des anhydrides mixtes de l'acide sulfurique et des acides acétique, benzoïque et d'autres corps analogues ; mais ils n'ont pas isolé ces corps eux-mêmes. Ils décrivent seulement les dérivés intéressants qu'ils ont obtenus en traitant par l'eau le produit de la réaction du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoyle sur le sulfate d'argent. De plus, d'après la nature des acides qui résultent de ce traitement, il semblerait que les composés préparés par MM. Kaemmerer et

(1) Ce travail a été présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 14 janvier 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 153.

Carius se comportent comme les anhydrides mixtes d'un acide sulfoconjugué et des acides acétique et benzoïque, plutôt que comme dérivant de l'acide sulfurique et des mêmes acides monobasiques.

Parmi les composés qui se rapprochent de ceux dont nous venons de parler, on connaît encore l'acide acéto-pyrophosphoreux que M. Menschutkine [1] a préparé en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'acide phosphoreux et en décomposant par l'eau le produit de la réaction. Dans ce cas encore l'anhydride lui-même n'est pas connu.

Enfin M. Schützenberger [2] indique diverses réactions dans lesquelles il a dû se former des anhydrides mixtes; mais il n'a pas isolé ces produits.

Nous avons réussi à obtenir et à isoler à l'état de pureté un véritable anhydride mixte des acides silicique et acétique. Ce corps s'obtient facilement en faisant réagir le chlorure de silicium sur l'acide acétique ou sur l'anhydride acétique.

La réaction est exprimée, dans l'un ou l'autre cas, par l'une des deux équations suivantes :

$$SiCl^4 + 4(C^2H^4O^2) = SiO^4(C^2H^3O)^4 + 4HCl$$

et

$$SiCl^4 + 4(C^2H^3O)^2O = SiO^4(C^2H^3O)^4 + 4C^2H^3OCl.$$

Dans le premier cas, le chlore du chlorure de silicium se dégage à l'état d'acide chlorhydrique; dans le second, à l'état de chlorure d'acétyle. Nous avons constaté la formation de ce dernier composé.

La meilleure manière d'obtenir ce produit consiste à employer un mélange d'acide acétique monohydraté et d'anhydride acétique. On y ajoute un peu moins de la quantité correspondante de chlorure de silicium, et l'on

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. II, p. 122 et 241.

(2) *Schützenberger*, Thèse. Paris, 1863.

chauffe le tout dans un ballon surmonté d'un appareil destiné à condenser les vapeurs et à les faire refluer dans l'appareil. On fait bouillir aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Quand le dégagement a cessé, on laisse refroidir, et l'on obtient quelquefois immédiatement, quelquefois seulement après un certain temps, une belle cristallisation d'anhydride mixte. On décante l'excès d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, et on lave à plusieurs reprises avec de l'éther desséché sur le sodium. Il suffit ensuite de faire passer un courant d'air sec sur le produit pour l'obtenir pur.

Ainsi préparé, l'anhydride silico-acétique se présente en cristaux et en masses cristallines d'un beau blanc. C'est le premier composé organique du silicium qui ait été obtenu cristallisé. Il n'a pas été possible jusqu'ici d'en déterminer la forme; cependant quelques cristaux ont montré un prisme quadrangulaire surmonté d'un octaèdre aigu placé sur les angles du prisme, et pouvant appartenir au type quadratique. Ils sont extrêmement avides d'eau, et lorsqu'on laisse tomber une goutte de ce liquide sur une petite quantité d'anhydride, on entend un bruit pareil à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau. Il se sépare de la silice gélatineuse, en même temps qu'il se forme de l'acide acétique.

Le corps cristallisé ne peut pas être distillé sous la pression ordinaire; vers 160 ou 170 degrés, il se décompose en laissant de la silice boursouflée et en donnant de l'acide acétique anhydre; mais en réduisant la pression jusqu'à 5 ou 6 millimètres de mercure, on peut facilement le faire passer à la distillation sans décomposition. On l'obtient ainsi en belles masses blanches cristallines, qui fondent vers 110 degrés.

Dans la distillation, nous avons observé que le thermomètre est resté stationnaire pendant presque tout le temps à 148 degrés.

Le produit distillé, comme celui qui avait été simplement lavé avec l'éther, a donné à l'analyse les nombres suivants, qui s'accordent avec la formule

$$Si(C^2H^3O^2)^4.$$

I. Matière employée, 0gr,6905; acide carbonique, 0gr,9135; eau, 0gr,2665.

II. Matière employée, 0gr,209; silice, 0gr,049.

III. Matière employée, 0gr,7715; silice, 0gr,182;

soit, en centièmes,

	I.	II.	III.	Théorie $Si\,C^8H^{12}O^8$.
C.....	36,06	»	»	36,36
H.....	4,29	»	»	4,54
Si.....	»	10,93	11,00	10,61

On voit que cet anhydride correspond exactement à l'éther silicique d'Ebelmen $Si(C^2H^5O)^4$, et qu'il peut être considéré comme dérivant par la substitution de O à H^2 dans chacun des quatre groupes éthyles.

Dans un précédent travail, fait en commun avec M. Crafts ([1]), l'un de nous a décrit un composé qui est un dérivé éthylique de notre anhydride : c'est la silico-acétine éthylique

$$Si(C^2H^5O)^3(C^2H^3O^2),$$

qui a été obtenue en chauffant l'éther silicique avec l'acide acétique anhydre.

L'anhydride silico-acétique est décomposé par l'alcool avec formation d'acétate d'éthyle. Il reste de la silice gélatineuse. Avec l'éther, il se dissout simplement et cristallise par le refroidissement.

Si l'on chauffe une solution éthérée dans un tube scellé, à 200 degrés, il se produit une décomposition en silice et anhydride acétique. Nous n'avons pas réussi à constater la formation d'éther acétique ou d'éther silicique.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 5; 1866.

L'ammoniaque sèche donne de l'acétamide et de la silice hydratée.

En employant pour la préparation de l'anhydride mixte de l'acide acétique non entièrement privé d'eau, nous avons obtenu une masse gélatineuse renfermant peut-être des anhydrides mixtes correspondant aux acides et aux éthers polysiliciques.

Lorsqu'on chauffe le protochlorure de phosphore avec de l'anhydride acétique, il se forme rapidement une poudre blanche qui, séparée du liquide, renferme les éléments des acides acétique et phosphoreux, mais en même temps du chlore. Si l'on cherche à éliminer ce dernier, en continuant à chauffer, on n'obtient qu'une masse brune et pâteuse.

Le chlorure de titane réagit très-vivement sur l'anhydride acétique, et donne également un corps solide dont nous n'avons pas encore étudié les propriétés.

En terminant, nous ferons remarquer que l'existence de l'anhydride silico-acétique nous paraît fournir l'interprétation d'une réaction découverte par M. Broughton (¹). Ce chimiste, ayant à chauffer du sulfure de carbone et de l'acétate de plomb à 16 degrés, a obtenu de l'anhydride acétique et de l'acide carbonique. Nous pensons qu'il a dû se former d'abord un anhydride mixte carbonique et acétique, correspondant à l'éther de Basset, suivant l'équation

$$CS^2 + 2(C^2H^3O^2)^2Pb = 2PbS + C(C^2H^3O^2)^4,$$

et que cet anhydride, à la température de la réaction, se dédouble en acide carbonique et en anhydride acétique, comme l'anhydride silico-acétique se décompose en acide silicique et anhydride acétique.

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplément, t. IV, p. 118.

RECHERCHES SUR LE NITROTOLUÈNE;

PAR M. ROSENSTIEHL.

J'ai établi, dans un travail antérieur ([1]), que le produit de la réduction du nitrotoluène est un mélange de deux alcaloïdes isomères, la toluidine et la pseudotoluidine. La conséquence logique de ce fait est que le nitrotoluène lui-même doit être un mélange; à l'époque où j'ai entrepris ce travail, la science possédait déjà plusieurs observations qui venaient à l'appui de cette supposition.

Le nitrotoluène, préparé pour la première fois en 1841 par M. H. Sainte-Claire Deville, était connu sous forme d'un liquide d'une densité de 1,18, et bouillant à 225° C. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 178.) Les observations de M. H. Sainte-Claire Deville, au sujet de ce corps, ont été considérées comme exactes, et, pendant vingt-cinq ans, aucun fait nouveau n'est venu les contredire. En 1866, M. Jaworsky a reconnu que le nitrotoluène peut cristalliser. Il l'a observé dans cet état, dans le résidu de la distillation du nitrotoluène ordinaire; il l'a isolé en traitant ce dernier par l'acide sulfurique fumant et en précipitant par l'eau. M. Jaworsky s'est demandé si le nitrotoluène a été converti, dans cette opération, en une modification isomérique, ou bien si, par ces traitements, on a éloigné une matière étrangère qui s'oppose à la cristallisation. Cette dernière opinion lui a paru la plus justifiée. Il considère le nitrotoluène cristallisé comme le nitrotoluène pur. Les propriétés de ce dernier s'écartent notablement du corps décrit par M. H. Sainte-Claire Deville. Il est solide et bout à 230° C. (au lieu de 225°). [*Bulletin de*

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 189.

l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, t. VI, p. 202.]

En 1867, M. Kekulé a repris ce travail. Comme on avait observé fréquemment, dans d'autres cas, la formation simultanée de deux isomères, on pouvait penser qu'il en était de même dans l'action de l'acide nitrique sur le toluène; la découverte d'un isomère du nitrotoluène eût entraîné celle d'une toluidine nouvelle, ce qui aurait eu, pour la théorie, un intérêt considérable.

M. Kekulé soumet donc le nitrotoluène à une série de rectifications; il confirme l'observation de M. Jaworsky, que les parties les moins volatiles se concrètent aussitôt. Il sépare de notables quantités de nitrotoluène cristallisé, par la distillation seule. Ce nitrotoluène bout à 237° C. Les parties plus volatiles restent liquides; en les rectifiant, le thermomètre reste stationnaire à 223° C., mais de nouvelles distillations scindent ce produit en liquides bouillant au-dessous et au-dessus de cette température. En réduisant le produit passé à 223° C., M. Kekulé obtient un alcaloïde liquide, qui contient de la toluidine, et un autre alcaloïde incristallisable que M. Kekulé prend pour de l'aniline.

Un mélange de nitrotoluène cristallisé et de nitrobenzine donne à la distillation des résultats semblables, et M. Kekulé conclut de ses expériences que le nitrotoluène cristallisé est le nitrotoluène pur, et que le toluène nitré ordinaire est un mélange maintenu à l'état liquide par de la nitrobenzine. (*Zeitschrift für Chemie*, t. III, p. 225, avril 1867.)

Mes expériences personnelles, exposées dans la première partie de ce travail, sont formellement en contradiction avec les conclusions de M. Kekulé.

Si celles-ci avaient été exactes, les produits de la réduction du nitrotoluène auraient dû être un mélange d'aniline et de toluidine; or j'ai démontré que la toluidine liquide est un mélange de deux isomères, et que, à l'état où M. Cou-

pier livre ces produits au commerce, ils ne contiennent pas d'aniline.

M. Alexeyeff a montré que le nitrotoluène cristallisé se convertit par réduction en toluidine totalement cristallisable (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouvelle série, 1867, p. 377). La pseudotoluidine est donc le produit de la réduction d'un autre nitrotoluène, lequel doit exister dans le carbure nitré, préparé par M. H. Sainte-Claire Deville. Si ce nitrotoluène est liquide, comme l'alcaloïde qui en dérive, et si son point d'ébullition est de quelques degrés inférieur à celui du nitrotoluène cristallisé, toutes les anomalies observées par M. Kekulé sont expliquées.

Le produit de l'action de l'acide nitrique sur le toluène n'est alors qu'une dissolution de nitrotoluène cristallisé dans son isomère liquide, comme la toluidine brute est une dissolution de toluidine cristallisée dans la pseudotoluidine. C'est pour vérifier ces déductions que j'ai été conduit à soumettre le nitrotoluène brut à l'analyse immédiate.

I. — Analyse immédiate du nitrotoluène.

Le nitrotoluène préparé par M. Coupier à l'aide de son toluène pur a été lavé à plusieurs reprises avec des dissolutions étendues de carbonate de soude, puis avec un peu d'eau pure; finalement on l'a desséché sur du chlorure de calcium et distillé dans le vide. Après l'avoir ainsi purifié, on en a réduit un échantillon et l'on a dosé dans l'alcaloïde la toluidine α. On a constaté la composition suivante :

Toluidine............	43,7
Pseudotoluidine.......	56,3

On n'y a pas trouvé d'aniline.

La composition du produit établie, on l'a soumis à une série de distillations fractionnées en opérant sur 110 grammes.

Par une première opération on a scindé le nitrotoluène en deux portions :

De 221° à 225° C.	....	72 gr
De 225 à 240 C.	....	38

Un échantillon de la première portion a été réduit, et l'on y a dosé la toluidine α.

	Trouvé.
Toluidine	34,5
Pseudotoluidine	65,5

La deuxième portion est cristallisée; on l'a exprimée dans du papier buvard préalablement refroidi; le liquide mère a été extrait du papier par l'alcool et réuni à la première portion. Celle-ci a été fractionnée de nouveau en deux parties; on a rejeté ce qui passait au delà de 225° C., et l'on a répété ces opérations onze fois de suite. On a obtenu finalement 17 grammes d'un liquide bouillant à 221° C., d'une manière sensiblement constante. Ce produit n'est pas encore pur, ainsi que le prouve l'analyse de l'alcaloïde qui en résulte par réduction.

	Trouvé.
Toluidine	17,4
Pseudotoluidine........	82,6

On y a constaté l'absence d'aniline.

Si l'on compare entre elles les analyses de ces diverses portions, on constate qu'à mesure que la température d'ébullition s'abaisse et s'approche de 220° C., la quantité de toluidine diminue dans les produits de la réduction et celle de pseudotoluidine augmente.

Je crois donc que l'on peut tirer de ces faits les conclusions suivantes :

Le nitrotoluène est un mélange de deux isomères.

Le produit cristallisé correspond à la toluidine.

Le produit liquide correspond à la pseudotoluidine.

Ces conclusions ont été énoncées dans une Note publiée

dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, le 8 mars 1869, t. LXVIII, p. 605. Depuis cette époque, MM. Beilstein et Kuhlberg, en poursuivant de fort belles recherches sur les dérivés isomères du toluène, ont confirmé ces conclusions ([1]) (*Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 521, août 1869).

Les résultats obtenus par ces savants diffèrent, en quelques points, de ceux que j'ai obtenus. Ainsi, en soumettant le nitrotoluène à la distillation, et en recueillant à part les produits qui passent de 2 en 2 degrés, MM. Beilstein et Kuhlberg ont vu le nitrotoluène se scinder en deux portions, l'une bouillant de 222 à 223° C., l'autre de 235 à 236° C.; ils n'ont obtenu que fort peu de produits à points d'ébullition intermédiaires.

Pour arriver à ce résultat, il a suffi de 15 à 20 distillations. Le produit bouillant à 223° C. donne par réduction de la pseudotoluidine, que les auteurs considèrent comme pure. Ce nitrotoluène est identique avec le corps découvert par M. Jaworsky.

Le nitrotoluène que j'ai isolé bout à 221° C., et il contient encore 17,4 pour 100 de nitrotoluène cristallisé; celui obtenu par MM. Beilstein et Kuhlberg bout à une température plus élevée : 223 degrés ; à plus forte raison doit-il contenir du nitrotoluène α. On se rappelle aussi que M. Kekulé, ayant réduit un produit bouillant à 223°, a obtenu un alcaloïde contenant de la toluidine, et qu'en re-

([1]) Dans le Mémoire où ils rendent compte de leurs expériences, ces savants s'attribuent le mérite d'avoir découvert l'isomère liquide dans le nitrotoluène ordinaire; on y trouve même cette assertion surprenante : « Il est fort remarquable que Rosenstiehl ne se *soit pas donné la peine* (sic) de vérifier la composition du nitrotoluène brut ». Ces savants ne connaissaient sans doute mes expériences que par une analyse écourtée. Il suffit de lire la Note publiée dans le *Compte rendu des séances de l'Académie des Sciences* du 8 mars 1869, et dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* de mai 1869, p. 385, pour se convaincre que la composition immédiate du nitrotoluène brut avait été vérifiée par moi.

distillant ce même produit, il l'a vu se scinder en liquides distillant au-dessous et au-dessus de cette température, ce qui est aussi conforme à mes observations. Cependant, malgré la concordance de mes observations avec celles de M. Kekulé, comme MM. Beilstein et Kuhlberg ont continué plus loin que je ne l'avais fait le fractionnement du nitrotoluène, j'ai cru devoir reprendre ce travail sur une plus grande échelle, en suivant les prescriptions de ces savants.

J'ai opéré sur 911 grammes de matière, contenant 60,1 pour 100 de nitrotoluène *α*.

Une première distillation a donné les résultats suivants :

Avant 223°	70 gr	De 231° à 233°	9 gr
De 223 à 225	27	De 233 à 235	14
De 225 à 227	289	De 235 à 237	15
De 227 à 229	435	De 237 et au-dessus	16
De 229 à 231	37		

On remarque que c'est de 225 à 229° C. que distille la plus grande partie du produit (724 gr.); au delà de cette température, les quantités s'abaissent rapidement et arrivent à leur minimum entre 231 à 233° C., pour se relever faiblement à 237° C.

Chacun de ces produits a été redistillé dans les mêmes conditions, en séparant les produits de 2 en 2 degrés et en éliminant les fractions cristallisées à mesure. En fractionnant ces produits secondaires, on a eu l'occasion de faire les mêmes observations que celles qui ont été faites à l'occasion de la première distillation.

Ainsi, en rectifiant le produit qui a passé entre 225 et 227° C., on a obtenu :

De 220° à 222°	89 gr
De 222 à 224	89
De 224 à 226	37
De 226 et au-dessus	71
Perte	3

Le produit qui avait distillé entre 227 à 229° a donné :

Avant 223°...............	37gr
De 223 à 225..........	180
De 225 à 227..........	105
De 227 à 229..........	60
De 229 et au-dessus.....	63

On remarque que dans cette deuxième série les produits s'accumulent vers 223° C.; ce qui passe au-dessus de 225° C. cristallise le plus souvent. Après quatre séries de rectifications faites en suivant la même méthode, on en était arrivé à avoir réparti le produit en un très-grand nombre de fractions tellement petites, qu'un nouveau fractionnement paraissait impossible. On a alors réuni les fractions de même point d'ébullition en rejetant ce qui avait cristallisé.

A partir de ce moment, on a opéré de la manière suivante :

Pour faciliter le fractionnement, la distillation a été faite dans un ballon surmonté de l'appareil de M. Wurtz; et afin d'éviter l'altération des produits, par leur ébullition continuelle au contact de l'air, en a opéré sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère (à 140^{mm} de mercure); les points d'ébullition ont été abaissés de 60° C. On a continué à fractionner les produits de 2 degrés en 2 degrés, on a pesé chaque portion et l'on a dressé des tableaux à l'aide des chiffres obtenus. De temps en temps, on a réduit un échantillon de nitrotoluène et l'on a dosé la toluidine α contenue dans l'alcaloïde obtenu. On a pu suivre ainsi pas à pas la séparation des nitrotoluènes isomères.

Voici quelques-uns des tableaux qui ont été dressés; ils feront ressortir clairement la méthode qui a été suivie, et donneront une idée du labeur que ce travail a occasionné.

Résultat de la 5e série de rectifications.

De 219° à 221°	62gr
De 221 à 223	165
De 223 à 225	80
De 225 et au-dessus	28
Total	335

Dans ce moment on avait éliminé, comme bouillant au-dessus de 225° C., 676 grammes.

Résultat de la 7e série.

De 219° à 221°	156gr
De 221 à 223	95
De 223 à 225	23
De 225 et au-dessus	5
Total	279

8e *série de rectifications.*

Produits transmis de la 7e série.		De 219° à 221°.	De 221° à 223°.	De 223° à 225°.	De 225° et au-dessus.	Perte.	Total.
De 219° à 221°	156	61	61	31	3	»	156
De 221 à 223	95		60	29	6	»	95
De 223 à 225	23			14	8	1	23
Total	274	61	121	74	17	1	274

9e *série de rectifications.*

Produits transmis de la 8e série.		De 219° à 221°.	De 221° à 223°.	De 223° à 225°.	De 225° et au-dessus.	Perte.	Total.
De 219° à 221°	61	48	9	2	»	2	61
De 221 à 223	121	64	43	10	2	2	121
De 223 à 225	74	»	30	35	8	1	74
Total	256	112	82	47	10	5	256

10e *série de rectifications.*

Produits transmis de la 9e série.		De 219° à 221°.	De 221° à 223°.	De 223° à 225°.	De 225° et au-dessus.	Perte.	Total.
De 219° à 221°...	112	90	18	2	»	2	112
De 221 à 223...	82	35	41	9	3	3	82
De 223 à 225...	47	»	32	»	2	4	47
Total........	241	125	91	11	5	9	241

Les deux premières portions de la dixième série ont été analysées.

Produit de 219° à 221° contient 14,9 p. 100 nitrotoluène crist.
» 221 à 223 » 21,3 » »

A partir de ce moment, la purification avance avec une lenteur désespérante. Quel que soit le soin avec lequel on conduise les distillations, les produits bouillant au-dessus de 225° C. diminuent.

Voici le résultat de la dix-huitième série, qui a été la dernière :

De 219° à 221°.........	54^gr^
De 221 à 223.........	70
De 223 à 225.........	47
De 225 et au-dessus.....	8
Total..............	179

Le nitrotoluène qui a passé de 219 à 221° C. contient encore 13,7 pour 100 de nitrotoluène cristallisé.

Je crois que les expériences que je viens de décrire sont suffisantes pour démontrer que la séparation des deux nitrotoluènes par distillation fractionnée est impossible, et ce résultat ne surprendra; personne il est, du reste, reconnu que la distillation est un mauvais moyen de séparation pour les produits de points d'ébullition rapprochés. Si MM. Beilstein et Kuhlberg ont cru avoir obtenu un produit pur,

cela ne tient qu'à la difficulté qu'il y a de démontrer la présence de la toluidine dans la pseudotoluidine. On ne réussit qu'à l'aide de la méthode que j'ai décrite dans mon précédent Mémoire ([1]). Les réactions colorées sont impuissantes à déceler la présence de 15 pour 100 de toluidine dans son isomère, et la transformation en acétotoluides, qui a été employée par ces savants, est un moyen incertain.

N'ayant pas pu effectuer la séparation des deux nitrotoluènes par la méthode de la distillation fractionnée, j'ai essayé de l'opérer par la condensation fractionnée. J'ai employé un appareil à reflux dont le condenseur est engagé dans un bain d'huile muni d'un agitateur.

Un thermomètre plonge dans le bain d'huile, un autre dans l'intérieur du condenseur. On a fait le vide dans l'appareil, de manière à amener la pression à 140^{mm} de mercure. Dans ces conditions, le thermomètre du condenseur a oscillé entre 159 et 161° C.; celui du bain d'huile a été maintenu à l'aide d'une lampe à gaz à 156-158° C.; un agitateur mis continuellement en mouvement facilitait la transmission régulière de la chaleur, et permettait d'obtenir une température bien uniforme.

On a employé, dans une opération, 306 grammes d'un nitrotoluène contenant 14,3 pour 100 de carbure nitré cristallisable. La distillation a été conduite très-lentement, et l'on a obtenu 279 grammes de nitrotoluène qui, distillé à la pression ordinaire, a passé en grande partie à 221° C.; l'analyse a démontré qu'il contient encore 13,8 pour 100 de nitrotoluène α. Il est resté dans l'appareil distillatoire 31 grammes de produit qui, distillé à la pression ordinaire, s'est comporté de la manière suivante :

([1]) Il est important d'employer de l'éther pur pour la recherche de la toluidine. MM. Beilstein et Kuhlberg ne disent pas si la pureté de leur éther a été vérifiée à l'aide de la toluidine. (*Voir* t. XXVI, p. 250.)

Entre 222° et 224° il passe....	23gr
Au-dessus de 224, il passe....	4
Perte....................	4
Total................	31

Le produit distillé entre 222 et 224° C. contient 17,2 pour 100 de nitrotoluène α.

Ainsi, en opérant par condensation fractionnée, on a réussi à baisser la teneur en nitrotoluène α de 14,3 à 13,8, c'est-à-dire de 0,5 pour 100; on voit par là avec quelle difficulté s'opère la séparation des deux nitrotoluènes. Un fait digne de remarque, c'est que, par cette dernière méthode de séparation, on est arrivé à la même limite que par dix-huit séries de rectifications; en effet, on a

Par distillation....	13,7 pour 100 nitrotoluène α,
Par condensation..	13.8 pour 100.

La condensation fractionnée ne m'ayant pas réussi, j'ai essayé de mettre à profit la facilité plus ou moins grande avec laquelle ces deux isomères s'oxydent par l'acide chromique. On sait, d'après M. Kekulé, que le nitrotoluène α donne naissance à l'acide nitrodracylique. En oxydant de la même façon le nitrotoluène liquide, j'ai aussi constaté la formation d'acide nitrodracylique, et j'ai cru, pendant quelque temps, que celui-ci s'était formé aux dépens du nitrotoluène β. J'ai douté d'autant moins de l'exactitude de cette observation, que la réduction de l'acide nitrodracylique par l'acide iodhydrique m'avait donné de la pseudotoluidine (1); mais, sur une observation de M. Kœrner (2), j'ai repris mes expériences, et je n'ai pas tardé à reconnaître mon erreur (3) : le nitrotoluène β n'avait pas été oxydé;

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 53.

(2) *Loc. cit.*, p. 475.

(3) *Loc. cit.*, p. 762.

l'acide chromique ou l'acide nitrique que j'avais employé avait porté son action sur le nitrotoluène α encore contenu dans le produit qui m'avait servi de matière première. C'est cette différence d'oxydabilité que j'ai pensé pouvoir mettre à profit pour obtenir le nitrotoluène β pur. J'ai choisi un produit distillant de 219° à 221° C, ; il contenait 13,7 de nitrotoluène α. 50 gr. ont été traités par

Acide chromique	15	grammes
Acide sulfurique	15	—
Eau	20	—

Ce mélange a été chauffé au bain d'huile, à l'air libre, dans un petit ballon communiquant avec un condenseur à reflux. Au bout de quatre jours, la couleur verte du liquide annonçait que la réduction de l'acide chromique avait eu lieu. Le réactif oxydant a été renouvelé quatre fois à plusieurs jours d'intervalle, et sa réduction s'est opérée de plus en plus lentement ; à la fin, il est resté presque inaltéré ; l'opération avait duré vingt-neuf jours, et 20 grammes de nitrotoluène avaient peu à peu disparu. Le produit échappé à l'oxydation a été lavé, séché, puis distillé ; il a passé entre 219° à 220° C. (non corrigé). J'en ai réduit une portion ; l'alcaloïde obtenu a été analysé avec beaucoup de soin ; il contenait encore 8,75 pour 100 de toluidine α ; j'ai constaté l'absence d'aniline.

Ce produit est le plus pur que j'aie eu entre les mains. Dans la même expérience, il s'est formé 5 grammes d'acide nitrodracylique, et je n'ai pas pu découvrir d'autre produit d'oxydation.

Un essai fait avec le permanganate de potasse m'a donné à peu près les mêmes résultats ; mais l'oxydation est trop avancée et se porte sans doute indistinctement sur les deux isomères ; il s'est formé de la potasse caustique, du carbonate et du nitrodracylate de potasse ; je n'ai pas obtenu de nitrotoluène β pur.

II. — Origine de l'isomérie des deux nitrotoluènes.

Action de l'acide nitrique sur du toluène d'origine diverse. — D'après ce qui précède, il est certain que l'isomérie se manifeste immédiatement après l'action de l'acide nitrique. Elle peut être due à l'existence de deux toluènes isomères ; j'ai penché assez longtemps pour cette hypothèse, et je l'ai énoncée. (*Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. X, p. 193 ; 1868).

J'avais été confirmé dans cette opinion par M. Martius : ce savant avait cru remarquer que le toluène provenant des houilles écossaises donne plus facilement naissance au nitrotoluène cristallisé que le même hydrocarbure extrait d'autres espèces de houille.

Je me suis efforcé de transformer chacune des deux toluidines isomères en toluène correspondant, afin d'étudier comparativement ces deux hydrocarbures.

M. Hofmann venait de réaliser la transformation de l'aniline en acide benzoïque, et celle de la toluidine en acide toluique. (*Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, novembre 1866.)

En 1847, Noad avait transformé ce dernier acide en toluène par sa distillation sèche avec la baryte. Je comptais utiliser ces faits. En répétant les expériences de M. Hofmann sur l'aniline, j'ai pu préparer des quantités appréciables d'acide benzoïque. Il n'en a pas été de même des deux toluidines ; les réactions indiquées par M. Hofmann sont tellement secondaires, qu'il n'est pas avantageux de les utiliser pour préparer l'un ou l'autre des acides toluyliques.

Ce résultat négatif m'avait fait abandonner provisoirement ces recherches, lorsque M. Berthelot, dont l'attention avait été appelée sur ce sujet, me fit demander un échantillon de pseudotoluidine pure, afin d'en régénérer le toluène à l'aide de l'acide iodhydrique.

Je transcris ici la lettre par laquelle M. Berthelot me communique ses observations; elle est datée du 5 décembre 1868 :

La pseudotoluidine que vous m'avez envoyée, chauffée avec 60 fois son poids d'acide iodhydrique ($d = 2,0$) à 270° C., se transforme en hydrure d'heptylène et ammoniaque, à peu près en totalité. Elle se comporte donc comme la toluidine, et se distingue au contraire de la méthylaniline.

Avec 20 parties d'hydracide, la pseudotoluidine fournit du *toluène*, produit principal et presque exclusif, avec une trace seulement de benzine, provenant peut-être d'un peu d'aniline contenu dans l'alcali primitif (?) — à moins que vous n'ayez vérifié l'absence absolue de l'aniline, — ce que je vous prierai de me faire savoir.

Avec 40 pour 100 d'hydracide, j'ai obtenu un mélange de toluène et d'hydrure d'heptylène, faciles à séparer par l'acide nitrique fumant.

Les réactions de la pseudotoluidine et celles de la toluidine sont donc les mêmes à l'égard de l'acide iodhydrique.

J'ai fait quelques essais comparatifs sur le toluène régénéré de la pseudotoluidine, et sur le toluène régénéré de la toluidine, au moyen de l'acide iodhydrique. Bien que la proportion de ces carbures fût trop faible pour une étude complète, j'ai pu cependant observer quelques résultats à l'aide des élégantes réactions colorées que vous avez découvertes. Ces deux toluènes se sont comportés à peu près de même.

Le toluène de la pseudotoluidine a fourni un dérivé nitré en grande partie cristallisé; l'alcali régénéré renfermait une trace d'aniline (d'où je conclus celle d'une trace de benzine); il contenait aussi de la pseudotoluidine. Enfin, en le traitant par l'acide $SO^3, 2HO$, il s'est développé une coloration rouge, qui a viré au rose violacé fugitif sous l'influence des vapeurs nitreuses.

Le toluène de la toluidine cristallisée a fourni un dérivé nitré liquide. L'alcali régénéré ne contenait qu'une portion d'aniline nulle ou insensible; il contenait de la pseudotoluidine (réactions successives du chlorure de chaux, de l'éther et de l'acide sulfurique étendu). Enfin, en le traitant par $SO^3, 2HO$, j'ai observé

exactement les mêmes phénomènes qu'avec le produit précédent. Cette teinte n'est pas exactement celle de la toluidine pure, laquelle fournit un beau bleu, que vous avez découvert; mais je trouve dans votre Mémoire qu'elle appartient à un mélange de toluidine et de pseudotoluidine.

On peut observer la réaction bleue de la toluidine pure sur des quantités presque infinitésimales en opérant par le tour de main suivant, que vous connaissez sans doute, mais que je prends la liberté de vous signaler. Il suffit d'agiter une solution aqueuse de toluidine avec de l'éther, d'évaporer l'éther dans une petite capsule, d'y verser 2 ou 3 centimètres cubes de $SO^3, 2HO$, puis d'exposer le tout aux vapeurs de l'acide nitrique fumant. La belle coloration bleue que vous avez découverte se manifeste aussitôt.

En résumé, les deux toluidines paraissent avoir reproduit le même toluène, capable de régénérer à la fois les deux alcalis. L'isomérie ne semble donc pas résider dans le carbure. La pseudotoluidine, si elle était absolument exempte d'aniline, a reproduit en outre une petite quantité de benzine.

Vous pourrez faire de ces observations tel usage que vous jugerez convenable, les publier ou les citer dans vos propres travaux : je n'ai pas l'intention d'en faire l'objet d'une publication séparée, surtout en présence de la suite que vous donnez à vos recherches, et qui me fait un devoir de ne rien entreprendre sur un domaine que vous avez découvert. »

Ces résultats, que M. Berthelot m'a abandonnés par un sentiment de délicatesse que je me fais un devoir de reconnaître, j'avais vainement cherché à les atteindre par des méthodes connues dans ce moment. M. Berthelot a fait faire à cette question un pas décisif, par quelques expériences habilement exécutées avec la méthode de réduction que la science lui doit. Cet exemple, ainsi que l'application que j'ai faite de cette méthode pour établir l'isomérie dans les matières colorantes artificielles (*Bulletin de la Soc. chim.*, t. XI, p. 287; 1869) montre tout le parti que l'on peut tirer de l'acide iodhydrique comme agent de réduction.

Je dois dire ici quelques mots relatifs à la formation de la benzine, observée par M. Berthelot, parmi les produits de la réduction de la pseudotoluidine. L'alcaloïde qui a servi aux expériences mentionnées ci-dessus ne pouvait pas contenir d'aniline; si la benzine se trouve dans les produits de la réduction, elle résulte sans aucun doute d'un dédoublement de l'alcaloïde.

J'ai annoncé dans un précédent Mémoire qu'en oxydant la pseudotoluidine par l'acide arsénique, il se forme une certaine quantité d'aniline. La formation de rosaniline et de pseudorosaniline, aux dépens de la toluidine liquide, est un fait de même ordre. La pseudotoluidine, donnant naissance à un dérivé phénylique, doit nécessairement en produire un autre plus riche en carbone (il ne se dégage pas de gaz pendant l'oxydation), peut-être un dérivé du xylène ou de la naphtaline. Les observations que M. Berthelot me communique à ce sujet, dans une lettre datée du 9 décembre 1869, viennent à l'appui de cette manière de voir:

Le toluène régénéré de la pseudotoluidine est accompagné d'une quantité faible, mais sensible, de carbures plus condensés, et volatils jusqu'à 200 degrés et au-dessus.

Je reviens maintenant au toluène. Le fait de la formation de deux dérivés nitrés différents, avec le même hydrocarbure, ne pouvait être démontré avec plus d'élégance qu'il ne l'est par les expériences de M. Berthelot. Il a paru intéressant toutefois d'examiner sous ce point de vue des toluènes d'autre origine. Ici encore M. Berthelot est venu à mon aide, en étudiant l'action de l'acide nitrique sur divers toluènes; je transcris de sa lettre du 12 décembre 1869.

Voici les derniers résultats que je vous ai promis :

1° Le toluène qui a subi l'action de la chaleur rouge fournit les deux toluidines (d'après les réactions colorées).

2° Le toluène obtenu par la décomposition du xylène les fournit aussi; mais les nuances des colorations sont un peu changées et tendent vers le bleu. Ainsi, par les actions successives du chlorure de chaux, de l'éther, de l'acide sulfurique étendu, la teinte est bleu violacé. Par l'action de l'acide sulfurique $SO^3, 2HO$ nitreux, la teinte est rose violacé, presque bleue. Je crois que ces nuances plus intenses sont dues au mélange de xylène inaltéré en petite quantité, lequel fournirait des xylidines correspondant aux toluidines.

J'ajouterai aux observations de M. Berthelot que : 1° la nuance bleu violacé, observée par les actions successives du chlorure de chaux, de l'éther et de l'acide sulfurique étendu, est due à un précipité bleu verdâtre, en suspension dans le liquide rouge ; je l'ai observée fréquemment en présence de l'aniline, quelquefois aussi avec la pseudotoluidine pure, dans des circonstances que je ne sais pas reproduire à volonté ; 2° la teinte rose violacé, presque bleue, obtenue avec l'acide sulfurique bihydraté nitreux, est due, ainsi que M. Berthelot l'a soupçonné avec raison, à une petite quantité de xylidine. Cet alcaloïde donne, dans ces conditions, une fort belle coloration bleue, qui passe à un violet très-riche et plus stable que dans le cas de la toluidine.

L'expérience a donc démontré que les toluènes régénérés des deux alcaloïdes sont identiques entre eux et donnent naissance simultanément à deux dérivés nitrés isomères ; il en a été de même avec du toluène d'origine diverse, préparé par M. Berthelot, de sorte que le fait prend un caractère assez général. Voici du reste encore quelques preuves. En relisant les Mémoires des savants qui ont eu l'occasion de préparer la toluidine, on acquiert aisément la conviction qu'ils ont eu entre les mains le mélange des deux isomères.

Ainsi MM. Muspratt et Hofmann, auxquels on doit la découverte de la toluidine, ont obtenu une huile « qui se

concrète bientôt. » (*Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LIV, p. 11, 1845). Pour extraire la toluidine de ce produit, ces savants ont dû transformer l'alcaloïde brut en oxalate, recristalliser ce sel dans l'alcool, puis le décomposer par la potasse.

L'alcaloïde lui-même obtenu par MM. Muspratt et Hofmann ne paraît pas avoir été exempt de pseudotoluidine; j'en vois une preuve dans le point de fusion, qui est indiqué à 40°5 C., tandis qu'il est situé en réalité entre 44 et 45° C. Une autre preuve de la présence de la pseudotoluidine se trouve dans la coloration « rose » que prennent les sels à l'air; les sels de toluidine pure se colorent à peine en jaune. La toluidine de MM. Muspratt et Hofmann a été préparée à l'aide du toluène extrait du baume de Tolu. J'ai répété cette expérience, et j'ai obtenu un alcaloïde contenant 57 pour 100 de toluidine, 43 pour 100 de pseudotoluidine. Deux années plus tard (1847), Noad transforme l'un des acides toluiques en toluène; à l'aide de cet hydrocarbure, il prépare la toluidine; il obtient une huile incristallisable, qu'il a dû transformer en oxalate pour avoir finalement la toluidine. *Es giengen Oeltropfen über, welche offenbar Toluidin waren, obwohl nicht vollkommen rein, da sie nicht zu Krystallen erstarrten.* (*Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LXIII, p. 305; 1847.)

MM. Fittig et Tollens, en transformant en toluidine le toluène produit par voie de synthèse, ont fait une observation semblable. La toluidine obtenue par eux était liquide au point que ces savants ont cru n'avoir préparé qu'un isomère de cet alcaloïde; cependant, en suivant l'exemple de Noad, ils ont transformé leur produit en oxalate; et en décomposant par la soude, ce sel, purifié par deux cristallisations, ils ont obtenu la toluidine cristallisée. (*Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXXI, p. 308.)

J'ai répété l'expérience de MM. Fittig et Tollens.

Du toluène a été préparé d'après la belle méthode synthétique que la science doit à ces savants. La benzine qui a servi à sa préparation a été obtenue avec l'acide benzoïque; on l'a bromée et mise en présence d'iodure de méthyle et de sodium, après l'avoir dissoute dans de l'éther pur rectifié préalablement sur du sodium. La méthylbenzine formée a été isolée par distillation fractionnée; elle a été nitrée et transformée en alcaloïdes. Le produit obtenu a été analysé; on l'a trouvé composé de :

Toluidine	54
Pseudotoluidine	46

Ces résultats confirment donc ce qu'on a pu déduire des expériences de MM. Fittig et Tollens; que leur toluène est identique avec celui extrait du baume de Tolu et avec le toluène obtenu par tous les autres procédés qui ont été énumérés plus haut.

A cette liste je puis encore ajouter trois hydrocarbures régénérés par M. Berthelot de dérivés méthyléniques bien caractérisés. Ayant soumis à la réduction la mono-, la bi- et la tribenzylamine, M. Berthelot a obtenu du toluène, qui dans trois cas lui a fourni un mélange de toluidine et de son isomère, à en juger par les réactions colorées. (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, mai 1869, p. 382.)

Il est donc démontré que la formation simultanée de deux nitrotoluènes isomères s'accomplit par l'action de l'acide nitrique sur les toluènes suivants :

Toluène extrait du goudron de houille;
— régénéré de la toluidine;
— régénéré de la pseudotoluidine;
— qui a subi l'action de la chaleur rouge;
— obtenu par la décomposition du xylène;
— obtenu du baume de Tolu;

Toluène obtenu par voie synthétique ;
— régénéré des mono-, bi- et tribenzylamines ;

et enfin le toluène obtenu par Noad, en distillant le toluate de baryum.

On pourrait conclure de là que le toluène produit toujours deux dérivés nitrés isomères. Cette généralisation paraît justifiée, parce qu'en étudiant du toluène d'origine très-diverse on n'a pas constaté une seule exception.

Mais les expériences précédentes ne décident pas positivement la question de savoir si tous ces échantillons de toluène sont un mélange de deux carbures isomères en proportions variables, ou bien si un seul et même toluène donne naissance simultanément à deux dérivés nitrés isomères ; il n'est pas inutile de faire remarquer ici que le toluène du baume de Tolu et celui préparé par voie synthétique n'ont pas donné les mêmes proportions des deux toluidines, quoique l'on ait fait agir l'acide nitrique dans des conditions en apparence semblables. Même le fait de la production des deux alcaloïdes à l'aide du toluène régénéré de chacun d'eux n'est pas une preuve à l'abri de la critique que l'isomérie ne réside pas dans le carbure, car on conçoit sans peine que l'action de l'acide iodhydrique à une haute température puisse occasionner la transformation du carbure en une modification isomérique.

L'hypothèse de l'existence de deux toluènes isomères est donc simplement ébranlée, mais non écartée par les expériences précédentes, et il en faut de nouvelles pour acquérir sur ce point une certitude absolue.

III. — Le toluène est-il un mélange de deux carbures isomères ?

Il n'y a qu'une manière de résoudre cette question : c'est d'étudier l'action de l'acide nitrique sur le toluène et de *constater* si, en opérant avec un carbure déterminé, on

réussit à obtenir des proportions variables de deux dérivés nitrés. J'ai donc entrepris d'étudier l'action de l'acide nitrique sur le toluène pur, extrait du goudron de houille, et dont M. Coupier m'avait pourvu très-libéralement.

Le toluène a été nitré dans des conditions très-diverses, puis amidé, et l'on a dosé dans l'alcaloïde obtenu la toluidine par la méthode volumétrique décrite dans un précédent Mémoire.

C'est à l'occasion de ces recherches que cette méthode a été conçue et qu'elle a été perfectionnée de manière à devenir pratique. Sans elle, ces recherches eussent été impossibles, et nous pensons qu'elle a donné à cette partie de notre travail un caractère de précision qu'il est rarement possible d'atteindre dans des recherches de ce genre.

Procédé opératoire. — Ces expériences ayant conduit à un résultat fort remarquable et qui demande à être confirmé sur d'autres carbures, je décrirai ici la manière d'opérer que j'ai fini par adopter, après quelques tâtonnements préliminaires. Il sera possible ainsi de répéter mes expériences et de vérifier l'exactitude de mes observations.

L'acide nitrique, contenu dans un ballon, était plongé dans une grande masse d'eau, dont la température était maintenue constante. Un thermomètre plongeait dans l'acide.

Le toluène était contenu dans une grande ampoule en verre. La pointe supérieure de l'ampoule avait été remplacée par une petite tubulure bouchée par une baguette de verre rodée à l'émeri; la pointe inférieure avait été soudée à un tube de verre situé dans le prolongement de l'axe de l'ampoule; ce tube, formant col d'entonnoir, portait un robinet en verre qui permettait de régler à volonté l'écoulement du toluène.

On n'a jamais employé moins de 20 grammes de carbure par expérience. La durée de celle-ci a varié de 4 à 10 heures. Le plus souvent le mélange du carbure et de l'acide s'effec-

tuait en faisant plonger le col d'entonnoir, amenant le toluène, dans le fond du ballon contenant l'acide nitrique. Le carbure arrivait ainsi au milieu de l'acide; comme sa densité moindre tend à le faire surnager, il remonte à travers la couche d'acide, et c'est sur ce trajet que la substitution nitrée se fait. Au point de contact des deux liquides, l'acide nitrique se colore en brun; cette coloration se dissipe quand l'action chimique est achevée; le dérivé nitré reste en dissolution dans l'acide, tant que la concentration de celui-ci reste dans de certaines limites. On a déterminé la solubilité du nitrotoluène dans l'acide de concentration diverse, de la manière suivante :

Dans une quantité pesée de nitrotoluène, on a versé de l'acide nitrique à l'aide d'une burette. Tant que la dissolution n'est pas complète, le liquide reste trouble; on continue à ajouter l'acide jusqu'au moment où le liquide s'éclaircit subitement. Ce moment est facile à saisir; il suffit d'une seule goutte d'acide pour déterminer ce phénomène final, qui est très-net.

On a trouvé ainsi qu'à 18° C. il faut, pour dissoudre une partie de nitrotoluène,

1,46	parties d'acide nitrique d'une densité de	1,47
2,69	»	1,45
19,80	»	1,44
27, 9	»	1,43
112	»	1,42

Cette solubilité diminue encore avec la température; ainsi, pour l'acide de 1,45, il faut

2p,69 d'acide à 18° C.
2p,94 d'acide à 12° C.

La connaissance de ces solubilités m'a été fort utile, car on n'acquiert la certitude que le carbure est totalement

nitré, que si le produit de la réaction est entièrement dissous. S'il s'était formé deux couches, on aurait par là la preuve que l'on n'a pas employé assez d'acide, et il faudrait en ajouter, autrement on doit craindre que le produit ne renferme du toluène n'ayant pas encore subi l'action chimique.

Pour séparer le nitrotoluène de sa dissolution acide, il suffit d'y ajouter de l'eau; le produit nitré est ainsi précipité, et il peut être séparé par décantation. C'est ce produit que l'on a réduit. La réduction a été faite par du fer porphyrisé et de l'acide acétique dans un ballon communiquant avec un condenseur à reflux; on a chauffé au bain-marie, jusqu'au moment où l'odeur du nitrotoluène avait disparu; on a porté alors à l'ébullition, afin de constater l'absence de tout produit huileux non alcalin, puis on a introduit dans le ballon un lait de chaux épais et l'on a distillé. La toluidine passe avec la vapeur d'eau; afin de n'en pas perdre, on a eu soin d'interrompre la distillation avant que le contenu du ballon n'ait été entièrement desséché, on y a versé de l'eau pour continuer la distillation, et l'on a répété ces opérations jusqu'au moment où il ne s'est plus condensé de gouttelettes huileuses dans le récipient.

La manière d'opérer que je viens de décrire est expéditive; elle n'a été adoptée qu'après quelques tâtonnements: réduire de petites quantités de nitrotoluène sans subir des pertes notables n'est pas chose facile. On réussira si l'on se conforme au procédé décrit. L'emploi d'un excès de lait de chaux a l'avantage d'éviter les soubresauts et le débordement de la masse pendant la distillation. C'est là le motif qui a fait proscrire l'emploi de la soude caustique. Cette dernière a pour le verre une adhérence telle que l'ébullition est des plus pénibles, et que la distillation est presque impossible à achever sans accident.

L'alcaloïde distillé a été desséché sur un fragment de potasse caustique récemment fondue; puis on l'a exa-

miné pour constater l'absence de toluène ou de nitrotoluène non transformé; enfin l'alcaloïde a été analysé par la méthode volumétrique.

J'ai fait par ce procédé un très-grand nombre d'expériences, en variant les conditions de l'action de l'acide nitrique sur le toluène.

On a vainement essayé l'emploi d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; ce mélange, qui produit bien la substitution nitrée dans la benzine, n'a qu'une action incomplète sur le toluène. Il ne se prête pas à une opération régulière, et son emploi a été abandonné.

Toutes mes expériences ont donc été faites avec de l'acide nitrique pur, dont on s'est borné à faire varier la température, la proportion, la concentration. L'acide le plus concentré qui correspond à la formule NO^3H, et dont la densité à 15 degrés est de 1,53, n'a jamais été employé. Sa préparation est entourée de trop de difficultés et son usage ne m'a pas paru avoir un intérêt qui pût compenser le désagrément de sa préparation; en effet, si l'on fait arriver le toluène dans l'acide nitrique, la concentration de ce dernier est affaiblie instantanément par une double cause: 1° une partie du radical NO^2 se substitue à l'hydrogène du toluène; 2° il se forme une quantité équivalente d'eau. Au moment de l'action chimique, l'acide employé cesse donc de correspondre à la composition NO^3H; pendant l'opération, sa densité et sa concentration décroissent d'une manière continuelle et régulière. Pour éviter que ces variations ne soient trop brusques, on n'a qu'un seul moyen, c'est d'employer un excès d'acide suffisamment grand pour que l'affaiblissement de l'acide soit relativement faible : c'est ce qu'on a fait.

Pour donner une idée des variations de densité que subit l'acide nitrique, par son action sur le toluène, je citerai les chiffres suivants :

On a employé 100 grammes d'acide nitrique d'une den-

sité de 1,48 et 20 grammes de toluène. Ces 100 grammes d'acide sont ainsi composés :

NO^3H.............	87 gr.
H^2O...............	13

La transformation de 20 grammes de toluène demande :

Acide nitrique NO^3H...... 13gr,7, et il se produit H^2O = 4 grammes.

L'acide résultant se compose donc de :

NO^3H..................	73 gr
Eau formée.............	4
Eau préexistante.........	13
Total.....	90

c'est-à-dire qu'il ne contient plus que 81,1 pour 100 de NO^3H; sa densité est alors de 1,465.

Ainsi les variations dans les proportions d'acide employées sont équivalentes à des variations de la concentration.

L'acide d'une densité de 1,42, qui correspond à la formule $(NO^3H)^2, 3H^2O$ est sans action sur le toluène.

Il représente donc la limite inférieure de concentration.

Il résulte de là que cet acide est l'un des produits de l'action de l'acide nitrique sur le toluène. Quoique cette proposition paraisse évidente, elle a été vérifiée par l'expérience.

On a pris 20 grammes d'acide nitrique d'une densité de 1,5, et 20 grammes de toluène. On a mélangé lentement, en prenant les précautions habituelles. Tout le toluène ne s'est pas trouvé transformé en produit nitré, faute d'acide.

Par le repos, il s'est formé deux couches : l'une, supérieure, était un mélange de toluène et de nitrotoluène; l'autre, inférieure, formée par l'acide, a été analysée. Dans 10gr,407 de cet acide, on a trouvé :

	gr
Nitrotoluène dissous.....	0,092
Anhydride nitrique.....	6,250
Eau (par différence).....	4,065
Total.....	10,407

En centièmes, en ne comptant que l'eau et l'anhydride nitrique, cet acide contient donc :

60,5 pour 100 d'anhydride.

L'acide $(NO^3H)^2, 3H^2O$ demande 60 pour 100 exactement.

Il me paraît donc démontré que c'est bien cet acide qui résulte de l'action du toluène sur l'acide NO^3H.

Le nitrotoluène obtenu dans l'expérience précédente contenait, après avoir été séparé de l'excès du toluène, 41 pour 100 de l'isomère nitré α.

Les variations de la température sont de même restreintes dans des limites peu étendues.

Il n'est guère possible d'opérer au-dessous de zéro, parce que l'action de l'acide nitrique sur le toluène est irrégulière à cette température. On ne peut guère opérer au-dessus de 40 degrés C., parce qu'à cette température il y a formation de vapeur nitreuse, par conséquent oxydation et formation d'acide nitrodracylique; en même temps, il est aisé de constater la formation du binitrotoluène dans les premiers moments de l'action chimique, quand on emploie une forte proportion d'acide (5 fois le poids du toluène).

En résumé, la densité de l'acide a varié de 1,42 à 1,50, et la température de zéro à 40 degrés C. : c'est entre ces limites peu étendues qu'il a été possible d'expérimenter.

Rappelons encore que les variations dans les proportions relatives d'acide et de toluène sont équivalentes aux variations de densité de l'acide; que le temps mis à faire le

mélange est équivalent aux variations de la température moyenne à laquelle se fait la réaction.

Résultats généraux dans les expériences faites avec le procédé décrit plus haut. — On a toujours obtenu deux nitrotoluènes correspondant aux deux toluidines isomères.

Les proportions relatives des deux nitrotoluènes varient avec les conditions physiques de l'expérience.

Le nitrotoluène cristallisé se produit en proportions dominantes quand on opère dans des conditions où l'action chimique est la plus énergique.

Le maximum a été atteint en employant 5 parties d'acide d'une densité de 1,5 et à 40 degrés C. On a obtenu un nitrotoluène contenant 64,8 pour 100 de l'isomère cristallisé.

Dans une autre expérience, on en a obtenu 64,2 pour 100.

A la même température et avec des proportions moindres d'acide, on a obtenu :

Avec	4	parties d'acide....	61,2	pour 100 nitrotoluène crist.
»	3	»	52,4	»
»	»	»	52,6	»
»	2	»	51	»
»	1	»	43,8	»
»	»	»	43,5	»
»	»	»	43,4	»

Dans ce dernier cas, où l'on a employé parties égales d'acide et de toluène, les 20 grammes d'hydrocarbure n'ont pas pu être nitrés en totalité.

En opérant avec une partie d'acide, et à des températures différentes, on a obtenu les résultats suivants :

A 40° C.....	43,5	pour 100 de	nitrotoluène crist.
30 C.....	39,1	»	»
20 C.....	35,8	»	»
10 C.....	33.3	»	»
»	33,4	»	»

On voit que j'ai obtenu un minimum de nitrotoluène α

en opérant à une basse température et avec des quantités faibles d'acide. Plusieurs essais ont été faits avec un acide moins concentré.

Voici quelques résultats :

1° Acide d'une densité de 1,45 à 40 degrés. — Il a fallu 7 parties de cet acide pour opérer la transformation, et l'on a obtenu un nitrotoluène contenant 39,1 pour 100 de nitrotoluène α.

2° Acide d'une densité de 1,43 à 18 degrés C. — On n'a réussi qu'à nitrer fort lentement; il a fallu ajouter à mesure de l'acide d'une densité supérieure, afin de la maintenir constante à 1,43; car l'acide de 1,42 n'agit plus.

On a obtenu ainsi finalement un dérivé nitré contenant

33,8 pour 100 de nitrotoluène cristallisé.

Dans une autre expérience, on a obtenu 33,6 pour 100.

On a fait divers essais pour ralentir l'action chimique, dans l'espoir d'arriver à préparer le nitrotoluène liquide pur.

On a fait arriver l'acide nitrique dans le toluène, au lieu de faire l'inverse.

On a dissous le carbure dans du nitrotoluène de composition connue, et on l'a fait arriver ainsi dilué dans l'acide nitrique.

On a divisé la quantité totale d'acide et de toluène qu'on voulait mettre en expérience, en petites fractions, de manière à n'opérer le mélange que sur quelques décigrammes de matière à la fois, et d'éviter ainsi l'influence de l'échauffement.

On a volatilisé le toluène, à des températures variables, dans un courant d'acide carbonique que l'on a fait passer à travers l'acide nitrique.

On n'a obtenu que des chiffres intermédiaires entre ceux qui ont été cités plus haut.

Conclusion. — De toutes ces expériences on peut tirer, d'une manière indubitable, les conclusions suivantes :

1° Il n'y a qu'un seul toluène;

2° Par l'action de l'acide nitrique, il se forme toujours simultanément deux dérivés nitrés;

3° Les proportions de ces deux isomères varient avec les conditions de l'expérience.

On n'a pas pu obtenir de nitrotoluène contenant plus de 64,8 pour 100 et pas moins de 33,3 pour 100 de nitrotoluène α.

IV. — Sur la formation simultanée d'isomères en proportions définies.

Les expériences précédentes ont révélé un fait inattendu; la formation simultanée des deux nitrotoluènes ne se fait pas en toutes proportions, ainsi qu'on aurait pu le croire. On n'a pas pu obtenir de nitrotoluène contenant plus de 64,8 et moins de 33,3 de l'isomère cristallisé. Ces limites sont entre elles comme les nombres 2 : 1, ce qui semble prouver que l'action chimique est subie par trois molécules de toluène à la fois, et cela de deux manières différentes : tantôt deux de ces molécules se transforment en nitrotoluène α, tandis qu'une seule passe à l'état de nitrotoluène β; tantôt la réaction s'accomplit suivant des proportions inverses.

Quelle est la cause qui fait intervenir trois molécules de toluène? — Si le phénomène s'accomplissait toujours dans le même sens, on serait conduit à en rechercher la cause dans la constitution du toluène lui-même; mais, on l'a vu, les proportions sont variables et contenues entre deux limites; dès lors il faut chercher la cause de ces limites dans la constitution de l'acide nitrique, dont la concentration varie pendant l'action chimique.

On représente généralement l'action de l'acide nitrique sur le toluène par la formule

$$(1)\qquad C^7H^8 + NO^3H = C^7H^7NO^2 + H^2O.$$

Cette équation n'est qu'approchée.

Il ne se forme pas d'eau, mais bien l'acide $(NO^3H)^2\,3H^2O$. En tenant compte de ce fait, et en négligeant la production des isomères, l'équation qui représente la formation du nitrotoluène devient

$$(2)\qquad 3(C^7H^8) + 5NO^3H = 3C^7H^7(NO^2) + (NO^3H)^2 3H^2O,$$

c'est-à-dire qu'elle s'accomplit sur trois molécules de toluène. Ce n'est pas la constitution du toluène qui détermine cette réaction, c'est celle de l'acide nitrique. Celui-ci contient, en effet, dans sa molécule, *trois atomes d'hydrogène provenant de l'hydrocarbure* par double échange.

L'équation (2) n'est encore qu'une approximation; en effet, on n'y a pas tenu compte de la constitution du toluène; celui-ci contient deux atomes d'hydrogène de rôle chimique différent, et qui sont cause de la production simultanée d'isomères,

On pourrait concevoir, à la rigueur, que les deux isomères se forment dans des réactions entièrement indépendantes; mais, dans ce cas, on n'aurait jamais pu observer l'existence d'un maximum et d'un minimum dans les rapports des isomères formés simultanément. J'admettrai donc que les réactions qui donnent naissance au nitrotoluène α, et celles qui donnent naissance à son isomère β sont dépendantes, et qu'elles s'accomplissent simultanément sur trois molécules de carbure. Dans ce cas l'équation (2) se modifie de la manière suivante :

Je représente le toluène par $C^7H^6.\,H\alpha\,H\beta$, pour rappeler que ce carbure contient deux atomes d'hydrogène de fonction chimique différente :

$$(3)\left\{\begin{array}{l} 3(C^7H^6.H\alpha H\beta) + 5NO^3H \\ \quad = C^7H^6.(NO^2)\alpha H\beta + 2[C^7H^6.H\alpha(NO^2)\beta] + (NO^3H)^2.3^2HO. \end{array}\right.$$

Cette équation représente le cas où il se forme simultanément une molécule de nitrotoluène α pour deux molécules de nitrotoluène β. Elle représente exactement les faits dans les conditions où l'on a observé la formation du minimum de nitrotoluène α.

Comme les molécules isomères ont même poids, le rapport de ces derniers représente aussi le rapport des premiers et l'on aurait ainsi 2 parties de nitrotoluène β pour 1 partie de nitrotoluène α.

L'explication de l'existence d'une limite inférieure pour la production du nitrotoluène cristallisé est donc trouvée. Cette explication s'applique-t-elle aussi au cas où l'on a observé la formation du maximum de cet isomère? Je crois qu'on ne peut avoir de doutes à cet égard; car si, dans ce cas, on ne peut constater la formation de l'acide $(NO^3H)^2\,3H^2O$, parce qu'il reste mélangé de NO^3H, dont la présence est nécessaire, du moins a-t-on constaté l'existence de ce maximum, qui est une preuve convaincante que, dans ces cas aussi, la substitution se fait en même temps dans trois molécules de toluène. On peut donc représenter l'action chimique dans ce moment par l'équation

$$(4)\left\{\begin{array}{l} 3\,(C^7H^6H\alpha H\beta.) + 5NO^3H \\ \quad = 2[C^7H^6(NO^2)\alpha H\beta] + C^7H^6H\alpha.(NO^2)\beta + (NO^3H)^2.\,3H^2O, \end{array}\right.$$

qui est symétrique de la précédente.

Les équations (3) et (4) représentent les cas limités où la formation simultanée des isomères a lieu suivant des proportions définies. Dans les conditions intermédiaires, ces deux réactions s'accomplissent en même temps. Il est fort probable que des limites pareilles à celle que je viens de montrer seront encore observées dans d'autres cas. La détermination de ces limites ne sera possible, toutefois, que si l'on possède une méthode analytique qui permette le dosage des isomères. Cette condition sera souvent un obstacle.

Si l'on discute les équations (3) et (4), on voit que les limites dépendent : 1° du nombre m des molécules qui prennent part à la fois à la réaction; 2° du nombre n d'atomes d'hydrogène qui se prêtent à la substitution simultanée. (J'entends dire, par l'expression *substitution simultanée*, que cette substitution se fait non à un seul atome d'hydrogène dans chaque molécule, mais à des atomes occupant des places différentes dans des molécules différentes.)

La formule générale qui représente les limites dans lesquelles peuvent varier les proportions d'isomères qui se forment en même temps est

$$(m - n) + 1 : 1 : 1 \ldots,$$

à la condition que m et n soient des nombres entiers tels, que m ne soit jamais plus petit que 1, et n pas plus petit que 2.

Examinons ce cas, qui est le plus simple. L'équation devient alors

$$0 : 1,$$

ce qui veut dire que, si la réaction ne se fait que sur une molécule à la fois, les proportions des deux isomères qui se forment simultanément sont indéterminées.

Tel est le cas pour les produits de substitutions bromés et chlorés de toluène; les acides bromhydrique et chlorhydrique qui se forment ne contiennent qu'un seul atome d'hydrogène; s'il se forme deux isomères, au moins les réactions qui les produisent sont entièrement indépendantes. En faisant dans la formule citée plus haut $n = 2$, $m = 3$, elle devient

$$2 : 1 \text{ et } 1 : 2.$$

C'est le cas de l'action de l'acide nitrique sur le toluène. Enfin, en posant $m = n$, on a le rapport $1 : 1 : 1 \ldots$, c'est-à-dire qu'il n'y a plus ni maximum ni minimum; tous les

isomères qui prennent naissance simultanément seront contenus dans le produit par parties égales. Je vais utiliser ce cas extrêmement intéressant, pour résoudre une question importante.

Peut-il exister trois toluidines isomères? M. Kekulé et les chimistes qui admettent sa théorie sur la constitution de la benzine disposent d'arguments d'une valeur incontestable pour répondre à cette question par l'affirmative, quel que soit le procédé par lequel on puisse arriver à obtenir ce troisième isomère, il me paraît certain que ce n'est pas par l'action de l'acide nitrique sur le *toluène*. Depuis la rédaction de ce paragraphe, MM. Beilstein et Kuhlberg ont réussi à obtenir une troisième toluidine, qu'ils appellent *orthotoluidine*, en partant, non pas du toluène, mais de l'acétoluide de l'une des deux toluidines isomères. Ces chimistes ont constaté que l'action de l'acide nitrique sur le toluène ne produit que deux isomères, et ont vérifié par là mes conclusions. En effet, admettons qu'il puisse se former simultanément trois nitrotoluènes isomères, nous aurons $m = 3$, $n = 3$, et la formule devient $1:1:1$; c'est-à-dire que les trois isomères devraient se produire en quantités égales : qui est contraire aux faits. On ne peut pas m'objecter que peut-être ce troisième nitrotoluène m'a échappé. Ainsi qu'il vient d'être dit, il ne devrait pas s'en former de petites quantités, mais exactement un tiers de la masse totale. Comme j'ai obtenu tantôt deux parties de nitrotoluène α pour une de l'isomère β, et inversement, j'aurais dû confondre le troisième isomère, tantôt avec le produit α, tantôt avec le produit β, ou, ce qui revient au même, la toluidine avec la pseudotoluidine, ce qui est impossible. J'ai cherché longtemps un troisième isomère; j'ai soumis le nitrotoluène d'un côté, la toluidine liquide de l'autre, à une analyse immédiate et minutieuse, et quoique je n'aie rien trouvé, j'ai eu jusque dans ces derniers temps l'arrière-pensée que ce troisième isomère, n'existant qu'en

petite quantité, m'avait échappé. Mais si les conclusions que j'ai tirées de mes expériences sont justes, j'aurais pu me dispenser de ces longues recherches. L'existence de limites définies dans les proportions des isomères qui se forment simultanément prouve que le nitrotoluène ne saurait être un mélange que de deux isomères.

V. — Étude comparative des nitrotoluènes isomères.

Je n'ai pas fait une étude spéciale des nitrotoluènes : mon objectif principal a été d'éclaircir ce qu'il y a encore d'obscur dans l'origine du *rouge d'aniline*. J'ai dû, dans ce but, étudier l'action de l'acide nitrique sur le toluène; mais l'étude spéciale des dérivés nitrés devait, dans ma pensée, rester en dehors de ce cadre.

Si, malgré moi, je consacre un chapitre à ce sujet, c'est uniquement pour faire ressortir ce qui, dans mes observations personnelles, n'est pas d'accord avec celles de MM. Beilstein et Kuhlberg sur les nitrotoluènes isomères. Le travail auquel je fais allusion a paru en juillet 1870, dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIX, nouvelle série, p. 11. Il fait suite à une série d'articles des plus remarquables sur les dérivés isomères du toluène.

Déjà en 1869, quand les auteurs dont je viens de citer le travail ont publié le résultat de leurs premières expériences, j'ai fait insérer dans le même journal, *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 639, mes observations sur ce sujet. Aujourd'hui que ces savants affirment plus positivement encore l'exactitude de leurs conclusions, je dois, dans l'intérêt de la vérité, publier les faits qui me sont connus, par suite de mes expériences sur les toluènes nitrés.

Nitrotoluène α.

(Paranitrotoluène de MM. Beilstein et Kuhlberg.)

Ce corps a été découvert par M. Jaworsky et étudié par MM. Kekulé, Beilstein et Kuhlberg.

J'ai eu l'occasion d'en manier des quantités notables, et je ne puis que confirmer les observations qui ont été publiées par les chimistes susmentionnés.

Le nitrotoluène α cristallise en prismes incolores ; son odeur est faible, mais persistante, et rappelle celle de l'anis plus que celle de l'essence d'amandes amères ; il se solidifie à + 52 degrés C. et distille sans s'altérer entre 237 à 238 degrés C. (235 à 236 d'après MM. Beilstein et Kuhlberg). Il est presque insoluble dans l'eau, à laquelle il communique toutefois son odeur. L'alcool, l'éther et son isomère liquide le dissolvent facilement.

Il correspond à la toluidine α (toluidine cristallisée). L'acide chromique l'oxyde et le convertit en acide nitrodracylique.

L'acide nitrique ne semble l'oxyder que quand il est mélangé à une grande quantité de son isomère liquide. A l'état de pureté, il se transforme facilement en binitrotoluène, sans aucune action secondaire.

Binitrotoluène α.

(Métaparabinitrotoluène de MM. Beilstein et Kuhlberg.)

Ce corps a été découvert et décrit par M. H. Sainte-Claire Deville.

Il a été obtenu par l'action directe de l'acide nitrique sur le toluène. Celui que je décrirai ici a été préparé à l'aide du nitrotoluène α pur.

J'ai pris :

Nitrotoluène α pur	20	grammes.
Acide nitrique d'une densité de = 1,49	200	—

La dissolution complétement limpide a été soumise à la distillation pour en séparer l'excès d'acide nitrique. On en a retiré 160 grammes d'acide d'une densité de 1,46. Cet acide n'est pas troublé par l'eau, ce qui prouve qu'il ne contient pas de nitrotoluène. Pendant la distillation, il ne s'est dégagé que peu de vapeurs rutilantes. Le liquide incolore qui est resté dans la cornue s'est rempli de cristaux par le refroidissement. Ceux-ci ont été débarrassés de l'acide adhérent par des lavages à l'eau pure d'abord, à l'eau alcaline ensuite, enfin de nouveau avec l'eau pure. La solution alcaline saturée par un acide ne laisse pas déposer de cristaux, preuve de l'absence d'acide nitrodracylique.

On a obtenu 27 grammes de binitrotoluène, ce qui est le rendement théorique; il se solidifie à + 70 degrés C. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, le point de solidification ne s'est pas modifié.

Le binitrotoluène est très-stable; l'acide nitrique fumant ne l'oxyde qu'avec une lenteur extrême; il se forme une petite quantité d'un acide qui fond dans l'eau bouillante; à cause de cette propriété, j'ai confondu ce corps pendant quelque temps avec l'acide nitrobenzoïque. Il a été étudié depuis par MM. Tiemann et Judson, et reconnu pour être un acide binitrobenzoïque. (*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 222.)

Nitrotoluène β.

(Métanitrotoluène de MM. Beilstein et Kuhlberg.)

Je n'ai pas réussi à séparer ce corps, qui est liquide, de son isomère cristallisé. Le produit le plus pur que j'aie obtenu contient encore 8,75 pour 100 de nitrotoluène *α* et distille entre 219 et 220 degrés C.

Voici, du reste, les points d'ébullition des mélanges que j'ai obtenus par des distillations prolongées, et que j'ai

analysés à l'aide de la méthode décrite dans mon précédent Mémoire (t. XXVI, p. 250).

Point d'ébullition des mélanges.	Centièmes de nitrotoluène α contenu dans le produit.
221-223	21,3
221-222	17,4
221-222 (autre expérience)	17,2
219-221	14,9
220-221	13,8
220-221 (autre expérience)	13,7
219-220	8,75

Ces résultats sont sensiblement concordants entre eux, et l'on remarque que la quantité de nitrotoluène α décroît avec le point d'ébullition.

Le produit pur possède un point d'ébullition situé plus bas que 219 degrés C., soit 218 degrés C. Il y aurait donc entre les deux isomères une distance de 18 à 20 degrés C. Cette différence entre isomères oxygénés n'est pas un fait isolé.

Le crésol cristallisé α C^7H^8O étudié par M. Wurtz bout à 202 degrés C., tandis que son isomère liquide bout à 185 degrés C. (Engelhardt et Latschinow), et il n'est pas sûr qu'il ait été obtenu complétement débarrassé du crésol solide ; la distance des points d'ébullition est de 17 degrés C.

Le nitrotoluène β est un liquide jaune clair fortement réfringent et plus dense que l'eau ($d = 1,163$ à $+ 23^\circ,5$ C., d'après MM. Beilstein et Kuhlberg).

Son odeur rappelle celle de la nitrobenzine, sans être cependant ni aussi forte ni aussi fatigante.

Il correspond à la pseudotoluidine (métatoluidine). L'acide chromique le détruit en partie sans donner naissance à un acide isomère de l'acide nitrodracylique. L'action de l'acide nitrique sur ce corps est compliquée ; elle se compose : 1° de l'action sur le nitrotoluène α qui y est contenu ; 2° sur celle de l'isomère β.

Il se forme de l'acide nitrodracylique en petite quantité; cet acide ne se produit pas avec le nitrotoluène α pur, mais seulement quand il est mélangé avec son isomère liquide; cette circonstance m'a fait croire, à une certaine époque, que le nitrotoluène β donne naissance à l'acide nitrodracylique.

Binitrotoluène avec le nitrotoluène β.

J'ai fait plusieurs expériences dans cette direction, et je veux les décrire ici, à cause du résultat inattendu auquel elles ont conduit.

Première expérience :

Nitrotoluène β contenant 13,8 pour 100 de l'isomère α	20gr
Acide nitrique d'une densité de 1,49	200

On a chauffé d'abord au bain-marie; il se dégage quelques vapeurs nitreuses, puis on a éliminé par distillation les deux tiers de l'acide nitrique; la densité de celui-ci est de 1,46 degrés C. Le liquide incolore resté dans la cornue a été mêlé avec de l'eau; il s'est précipité une huile très-dense, qui s'est solidifiée partiellement du jour au lendemain; par la pression, le produit s'est séparé en une masse cristallisée pesant 18 grammes, et une masse huileuse incolore pesant 9 grammes; total, 27 grammes. Si l'on compte la matière huileuse comme binitrotoluène, on aurait obtenu le rendement théorique. Dans les produits de la réaction, il a été impossible de constater la présence de l'acide nitrodracylique : il n'y a pas eu d'oxydation. Il en résulte que le nitrotoluène α contenu dans la matière (2gr,8) s'est transformé entièrement en binitrotoluène α.

La partie cristallisée fond à + 63 degrés C.; mais après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, que l'on a eu soin de troubler, le point de solidification s'est élevé à + 70 degrés C.

Ce corps possède donc le même point de fusion que le binitrotoluène α : il est peut-être identique avec lui.

Deuxième expérience :

Celle-ci, qui a été répétée plusieurs fois, a été faite avec une quantité moindre d'acide nitrique.

Nitrotoluène β contenant 13,8 pour 100 de l'isomère α,	20gr
Acide nitrique d'une densité de 1,49	80

La dissolution limpide a été chauffée au bain-marie.

A 80 degrés C., il s'est produit une vive effervescence; d'abondantes vapeurs rouges, signes certains d'une oxydation, se sont dégagées. Quand l'effervescence a été calmée, on a distillé les deux tiers de l'acide nitrique. La portion distillée ne précipite pas par l'eau, preuve de l'absence du nitrotoluène. Le liquide resté dans la cornue a été étendu d'eau; il s'est précipité une huile incolore qui s'est concrétée du jour au lendemain. Cette masse a été lavée par l'eau alcaline; la dissolution alcaline saturée par l'acide acétique laisse déposer des flocons d'acide nitrodracylique; le binitrotoluène formé pèse 25 grammes; il est souillé par une matière huileuse dont je réussis à séparer, par pression, 14 grammes; la partie solide pèse 11 grammes et fond à + 59 degrés C.; mais par une seule cristallisation troublée dans l'alcool, le point de solidification monte à + 70 degrés C.

Dans cette deuxième expérience, il y a donc eu oxydation, sans doute parce que la quantité d'acide nitrique employée a été faible; la transformation en dérivé binitré n'a pas été aussi instantanée que si l'on avait employé 10 parties; le rendement en binitrotoluène cristallisé a aussi été moindre; il s'est formé, par contre, plus de produits huileux. Si l'on veut considérer celui-ci comme un binitrotoluène, on voit que les choses se passent comme dans l'action de l'acide

nitrique sur le toluène; quand l'action est énergique, il se forme le maximum de produit solide; quand l'action est plus modérée, c'est l'isomère liquide qui se produit en quantité dominante.

La partie liquide qui s'était formée dans ces diverses expériences n'est pas du nitrotoluène échappé à l'action chimique. Pour avoir toute certitude à cet égard, je l'ai traitée par dix fois son poids d'acide nitrique d'une densité de 1,49, en opérant comme il a été dit plus haut : elle est restée liquide; par un abaissement de température, il s'est déposé quelques cristaux de α-binitrotoluène. C'est un liquide incolore d'une odeur très-faible de nitrobenzine; il est plus dense que l'eau et bout d'une manière constante à + 286 degrés C.; en même temps il noircit et s'épaissit. Ce point d'ébullition élevé le caractérise aussi comme un binitrotoluène; si le premier, qui fond à 70 degrés C., est le paramétanitrotoluène, celui-ci sera le métaorthonitrotoluène.

Ce corps n'est pas décrit par MM. Beilstein et Kuhlberg. Sa formation fait croire que le nitrotoluène β se comporte, vis-à-vis de l'acide nitrique, comme le toluène : qu'il donne naissance à deux dérivés binitrés isomères, l'un cristallisable, l'autre liquide.

Je regrette de n'avoir pas pu étudier plus complétement les toluènes binitrés; mais les circonstances qui m'éloignent du laboratoire de recherches ne me permettent pas actuellement de faire des expériences scientifiques : je dois me borner à citer des faits acquis antérieurement, pendant les années 1867 à 1869.

MM. Beilstein et Kuhlberg pensent avoir obtenu le nitrotoluène β à l'état de pureté par deux méthodes : la première consiste à traiter le binitrotoluène de M. Deville par un réducteur, de manière à le transformer en nitrotoluidine et à remplacer, dans cet alcaloïde nitré, le groupe NH^2 par H, en appliquant les élégantes méthodes de M. Griess. Le

produit est le nitrotoluène liquide; il bout à 223 degrés C. et correspond à la pseudotoluidine.

La deuxième méthode consiste à soumettre à la distillation fractionnée le nitrotoluène brut, tel qu'on l'obtient en faisant agir l'acide nitrique sur le toluène. Après dix-huit ou vingt séries de rectifications, en recueillant séparément ce qui passe de 2 en 2 degrés C., on obtient deux portions principales, l'une bouillant à 223 degrés C., l'autre à 235-236 degrés C. La première constitue le β nitrotoluène sensiblement pur.

Tels sont les faits indiqués par MM. Beilstein et Kuhlberg, et qui sont en contradiction avec ce que j'ai observé. En présence de ce désaccord, après avoir décrit exactement comment j'ai opéré, je suis conduit à examiner le travail de ces savants et à y rechercher les causes des divergences que je viens de signaler.

Je traduis ici le Chapitre de leur Mémoire, qui est spécialement destiné à refuter ce que j'avais publié antérieurement.

« Le métanitrotoluène se sépare du nitrotoluène brut par la méthode décrite plus haut (distillation fractionnée). Si l'on suit exactement nos prescriptions, l'on n'éprouvera aucune difficulté; nous faisons cette observation spécialement pour réfuter l'assertion de Rosenstiehl, qui considère la séparation des deux isomères comme impossible par la distillation seule. Rosenstiehl a trouvé dans un nitrotoluène bouillant à 221 degrés C. 17,4 pour 100 de nitrotoluène α. Il ne dit pas jusqu'où il a poussé le fractionnement. Il est aisé de se convaincre de la pureté du nitrotoluène en le transformant en alcaloïde, saturant par l'acide oxalique, et traitant les sels par l'éther; la plus petite quantité de nitrotoluène solide est décelée par l'insolubilité absolue de l'oxalate correspondant. Le produit que nous considérons comme pur contient au plus des traces de nitrotoluène solide. Rosenstiehl n'aura pas opéré selon nos prescriptions, et il n'aura pas répété la distillation aussi souvent que nous le voudrions. Les derniers doutes sur

la possibilité de préparer le métanitrotoluène pur disparaissent par l'application d'une méthode qui nous permet d'obtenir ce corps à l'état de pureté absolue; on arrive à ce but par la réduction partielle du dinitrotoluène.

» On sait que la binitrobenzine, traitée *à froid* par le sulfure d'ammonium, n'échange qu'*un seul* groupe NO^2 contre NH^2; c'est ainsi que Cahours a préparé, il y a déjà longtemps (1849-1850), la nitrotoluidine à l'aide du binitrotoluène. Si on traite l'alcaloïde nitré par la méthode de Griess, on substitue H à NH^2 et l'on obtient un nitrotoluène. Tant que l'on n'a connu de celui-ci qu'une seule modification, on a pu se poser la question suivante : quand on réduit le dinitrotoluène, lequel des deux groupes NO^2 est attaqué le premier? Est-ce celui qui est entré dans la combinaison en dernier lieu, ou est-ce l'autre qui a déjà existé dans le nitrotoluène?

» En traitant le produit par la méthode de Griess, on aurait obtenu, dans le premier cas, un nouveau dinitrotoluène; dans le second cas, on aurait abouti au dérivé cristallisé. Aujourd'hui, qu'il est démontré que le nitrotoluène brut est un mélange de deux isomères, il faut poser la question autrement. La grande concordance des observations qui ont été publiées au sujet du binitrotoluène autorise à admettre que ce corps est parfaitement homogène. Comme on l'obtient aussi bien à l'aide du nitrotoluène α que de son isomère β, les deux groupes NO^2 y occupent les positions α et β (para et méta). Il y a donc lieu de se demander si l'hydrogène sulfuré employé *à froid* réduit le groupe $NO^2\ \alpha$ ou le groupe $NO^2\beta$. Dans le premier cas, on obtiendrait le nitrotoluène β; dans le second, l'isomère cristallisé.

» *L'expérience a démontré que c'est le premier cas qui se réalise.* »

On le voit, les arguments sur lesquels MM. Beilstein et Kuhlberg fondent la foi qu'ils ont dans la pureté de leur nitrotoluène bouillant à 223 degrés C. se résument ainsi :

1° Il a un point d'ébullition constant;

2° Il donne par réduction de la *pseudotoluidine pure;*

3° Par réduction partielle du dinitrotoluène et par une

substitution inverse dans la nitrotoluidine obtenue, il se forme un nitrotoluène bouillant aussi à 223 degrés C., lequel est nécessairement pur parce qu'il ne peut se former dans cette réduction qu'une seule nitrotoluidine.

Examinons ces divers points :

1° La constance du point d'ébullition est affirmée par Beilstein et Kuhlberg; en présence de cette affirmation, il est impossible de discuter; tout ce que je puis dire, c'est que, d'après mes expériences, le produit distillant à 223 degrés C. se scinde par de nouvelles distillations en produits passant au-dessus et au-dessous de cette température. J'ai donné plus haut le détail de mes expériences, et j'ai la satisfaction en ceci de voir mes observations confirmées par celles plus anciennes de M. Kekulé.

2° Les preuves données de la pureté de l'oxalate de pseudotoluidine ne sont pas suffisantes. J'ai décrit plus haut une méthode volumétrique qui permet d'analyser les mélanges des deux toluidines; elle est basée sur l'emploi d'éther purifié avec soin, et dont la pureté a été vérifiée à l'aide d'oxalate de toluidine. En employant l'éther du commerce on s'expose à des erreurs grossières; l'oxalate de toluidine s'y dissout. Les auteurs, quand ils disent : « Le produit que nous considérons comme pur contient tout au plus des traces de nitrotoluol solide, » restent trop dans le vague. J'ai montré que ces prétendues traces peuvent s'élever à plus de 20 pour 100. Il est à regretter que MM. Beilstein et Kuhlberg ne citent aucun chiffre, aucune analyse quantitative pour réfuter mes objections. Il eût été facile de découvrir les vraies causes de notre désaccord.

En lisant le Mémoire de ces savants, je reste convaincu qu'ils n'avaient pas à leur disposition une méthode d'analyse immédiate d'une précision suffisante.

3° J'arrive maintenant au troisième argument. Le nitrotoluène obtenu à l'aide du binitrotoluène est pur, parce qu'il

dérive d'une *seule nitrotoluidine*; il bout à 223 degrés C.; donc le produit séparé par distillation fractionnée, qui bout aussi à 223 degrés C., est pur. Tel est le raisonnement qui doit faire disparaître les derniers doutes sur la possibilité d'isoler le nitrotoluène β par distillation fractionnée.

Or est-il prouvé que, par la réduction du dinitrotoluène, il ne se forme qu'une seule nitrotoluidine? Est-il prouvé que, par la méthode de M. Griess, cette dernière ne donne naissance qu'à un seul nitrotoluène? N'oublions pas que le dinitrotoluène $C^7H^6, \alpha NO^2, \beta NO^2$ est comparable au toluène $C^7H^6, H\alpha, H\beta$; les places para et méta (α et β) y sont occupées, dans l'un et dans l'autre, par deux radicaux de même nature. Si l'acide nitrique, agissant sur le toluène, donne naissance simultanément à deux dérivés nitrés isomères, pourquoi la réaction inverse sur le dinitrotoluène ne produirait-elle pas aussi simultanément deux nitrotoluènes isomères? On ne peut pas, jusqu'ici, affirmer le contraire, car le phénomène de la formation simultanée d'isomères n'a pas encore été étudié assez à fond (1).

(1) Je suis convaincu que ce phénomène est plus fréquent qu'on ne le pense; seulement, l'attention des chimistes n'ayant pas été dirigée sur ce point, on ne s'attendait qu'à obtenir une seule substance, et l'on a isolé et étudié la plus abondante ou celle qui cristallise le plus facilement, et qui est le moins soluble dans les véhicules qui servent à sa purification. D'un autre côté, l'on est habitué à n'obtenir que des rendements très-inférieurs aux rendements théoriques, de sorte qu'un déficit n'éveille pas l'attention et un produit isomère peut d'autant plus facilement passer inaperçu.

DU FER CONTENU DANS LE SANG ET DANS LES ALIMENTS;

Par M. BOUSSINGAULT.

Ayant eu, dans mon enseignement, à traiter de l'alimentation de l'homme et du développement du bétail nourri à l'étable, j'ai été conduit à discuter l'influence de certaines substances qui n'entrent qu'en très-minimes proportions dans les rations alimentaires : du sel marin d'abord, et ensuite du fer, élément essentiel du sang.

Pelouze a dosé ce métal dans le sang de divers animaux. De 100 grammes, il a retiré :

Fer exprimé à l'état métallique.

Sang de l'homme.	Bœuf.	Porc.	Oie.	Dinde.	Poulet.	Canard.	Grenouille.
gr 0,051	gr 0,055	gr 0,059	gr 0,037	gr 0,033	gr 0,037	gr 0,034	gr 0,042
0,054	0,048	0,051	0,033	0,034	»	»	»

Le sang était brûlé à une température peu élevée dans un vase de platine. On dosait le fer dans les cendres par l'excellente méthode volumétrique due à M. Margueritte. J'ai suivi le même procédé. Les quantités de métal que j'ai rencontrées dans le sang du bœuf et du porc ne diffèrent pas notablement de celles trouvées par Pelouze.

Le sang avait été pris à la sortie de la veine, pesé, desséché, incinéré sous un moufle chauffé au gaz. Dans 100 grammes, dosé :

	Sang de bœuf.	Sang de porc.
Fer exprimé en métal....	gr 0,0375	gr 0,0634

La cendre du sang de porc présentait la couleur et l'aspect du sesquioxyde ferrique.

Une fois établi que le fer est une des parties constituantes du sang, il devient évident que les aliments doivent en

renfermer, y compris, bien entendu, les aliments végétaux, puisque ce métal entre dans la composition du sang des herbivores et des granivores.

De ces faits il ressort deux conséquences : la première, c'est que s'il était possible de former un régime privé de fer, l'animal que l'on y soumettrait succomberait infailliblement par la raison que le sang ne pourrait pas être constitué, a seconde conséquence, c'est que le fer paraît être tout aussi indispensable à la vie végétale qu'à la vie animale.

On sait d'ailleurs que le prince de Salm-Horstmar, dans des expériences remarquables sur le rôle des substances minérales dans la végétation, a communiqué la chlorose à l'avoine, au colza, en les faisant naître dans un sol exempt de fer; chlorose qu'il fit disparaître par l'intervention de l'élément ferrugineux (1). Toutefois, c'est Eusèbe Gris qui, le premier, en 1849, rattacha la chlorose des feuilles à l'absence ou à l'insuffisance des sels de fer. N'oublions pas néanmoins que l'analogie, selon moi assez éloignée, que l'on cherche à établir aujourd'hui entre la matière verte des plantes et la matière rouge du sang, est née de cette assertion de M. Verdeil : que le fer existe en forte proportion dans la chlorophylle à l'état où il est dans l'hématosine; par suite, on a introduit, en physiologie végétale, le mot *chlorose,* emprunté à la pathologie, pour exprimer l'étiolement des feuilles.

Le fer existant dans les aliments, probablement même dans tous les aliments, il restait, en se plaçant à un point de vue pratique, à en fixer la quantité, non-seulement dans les substances servant à la nourriture de l'homme, mais encore dans les fourrages, afin d'être à même d'en apprécier

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 461 : « Sans fer, la couleur verte manque plus ou moins à la plante, qui ressemble à un végétal venu dans l'obscurité. »

la proportion dans les rations alimentaires. Les données analytiques que j'ai déjà pu rassembler intéresseront, je l'espère, les physiologistes, et aussi les éleveurs, s'il est vrai que la bonne constitution du sang exerce une influence favorable sur la santé, la vigueur, en un mot, sur la qualité des animaux et sur celle de leurs produits.

En ce qui concerne les aliments, les dosages ont été exécutés à l'état où ils sont consommés, c'est-à dire avec leur eau constitutionnelle [1]. J'ai cru devoir doser le fer dans le vin, dans la bière et dans quelques-unes des eaux distribuées à Paris, que notre confrère M. Belgrand a bien voulu me procurer avec une obligeance dont je ne saurais trop le remercier. J'ai à peine besoin d'ajouter que l'eau, soit comme boisson, soit en intervenant dans la coction des viandes et des légumes, apporte nécessairement un faible contingent du métal objet de ces recherches.

Voici les résultats des dosages que j'ai pu faire jusqu'à présent :

Fer exprimé à l'état métallique.

Dans 100 grammes de matière :

	gr		gr
Sang de bœuf	0,0375	Lait de vache	0,0018
Sang de porc	0,0634	Lait de chèvre	0,0004
Sang blanc de limace	0,0007	Œufs de poule, sans la coque	0,0057
Chair musculaire de bœuf	0,0048	Jaune d'œuf	0,0068
Chair musculaire de veau	0,0027	Blanc d'œuf	0,0005
Chair musculaire de porc	0,0029	Coquille d'œuf	0,0374
Chair de poisson (merlan)	0,0015	Colimaçon, sans la coquille	0,0036
Merlan, poisson entier	0,0082	Coquilles de colimaçons	0,0298
Arêtes fraîches de merlan	0,0100	Limaces	0,0120
Arêtes d'aigrefin, séchées à l'air	0,0372	Nacre	0,0119
Morue dessalée (chair)	0,0042	Os de bœuf (frais)	0,0120
		Os de pied de mouton	0,0209

[1] Comme il s'agissait de doser de très-minimes quantités de fer, on devait se mettre à l'abri, dans les manipulations, de toute introduction accidentelle de ce métal. La chair musculaire était dépecée avec un couteau en obsidienne; les fruits, les feuilles coupées avec une lame en platine.

	gr
Ivoire	0,0298
Corne de bœuf (sèche)	0,0083
Cheveux noirs (homme de quarante ans)	0,0755
Cheveux châtains	0,0186
Crins de cheval	0,0507
Plumes de pigeon	0,0179
Laine de mouton	0,0402
Peau de lapin, fraîche, épilée	0,0039
Poils de lapin	0,0210
Poils blancs de chien	0,0305
Poils noirs de chien ([1])	0,0499
Souris (entière)	0,0110
Urine d'homme (moyenne)	0,0004
Urine de cheval	0,0024
Excréments de cheval, humides	0,0138
Pain blanc de froment	0,0048
Excréments de limace ([2])	0,0750
Maïs	0,0036
Riz	0,0015
Haricots blancs	0,0074
Lentilles	0,0083
Pois	0,0051
Avoine	0,0131
Pommes de terre	0,0016
Carottes (racines)	0,0009
Feuilles de carottes	0,0066
Pommes	0,0020
Fraises	0,0010
Feuilles d'épinards	0,0045
Chiendent; feuilles	0,0080
Chou, intérieur, étiolé	0,0009
Chou, feuilles vertes	0,0039
Chou pommé, feuilles vertes	0,0022
Chou pommé, intérieur étiolé	0,0008
Champignons de couche	0,0012
Neottia nidus avis ([3])	0,0013
Guy	0,0034
Pin laricio; aiguilles vertes, anciennes	0,0080
Aiguilles pâles, nouvelles	0,0010
Cônes	0,0019
Écorce	0,0032
Bois	0,0004
Fleurs de lis, pétales	0,0007
Foin	0,0078
Paille de froment	0,0066
Warech, séché à l'air	0,0548
Boissons, dans 1 litre.	
Vin rouge du Beaujolais	0,0109
Vin blanc d'Alsace	0,0076
Bière	0,0040
Eau de Seine, Bercy (14 mai), filtrée	0,00040
Eau de la Marne (10 avril)	0,00105
Eau de la Dhuys (10 avril)	0,00104
Eau du puits de Grenelle	0,00160
Eau du puits de Passy	0,00280
Eau de la mer (Nice) ([4])	0,00070

Établissons maintenant, avec les données précédentes, la quantité de fer contenue dans divers régimes alimentaires.

([1]) Les poils pris sur le même chien.

([2]) Cendres rougeâtres.

([3]) Parasite pris sur la racine d'un pin.

([4]) Cette eau, prise il y a quelques années, était dans un flacon bouché à l'émeri.

Ration du marin français.

			Fer contenu.
	gr		gr
Pain............	750	ou l'équivalent en biscuit.......	0,0360
Viande..........	300	ou l'équivalent en viande salée..	0,0144
Légumes secs....	120	haricots, lentilles..............	0,0101
Café............	20	mis en infusion..................	»
Beurre..........	15	et huile d'olive 6gr.............	»
Choux...........	20	....	0,0005
Vin.............	460	....	0,0051
Eau-de-vie......	60	....	»
Sel marin.......	22	....	»
		Fer dans la ration.........	0,0661

Dans la ration du soldat, peu différente de celle du marin : fer.............................. 0,0780

Ration d'un ouvrier anglais.

Ouvrier travaillant au chemin de fer de Rouen, d'après M. de Gasparin.

	gr		gr
Pain.................	750	....	0,0360
Viande...............	650	....	0,0312
Pommes de terre.......	1000	....	0,0160
Bière.................	2lit	....	0,0080
		Fer dans la ration.........	0,0912

Dans la ration journalière des ouvriers en Irlande, la pomme de terre remplaçant le pain (1) :

	gr		gr
Pommes de terre........	6000	....	0,0960
Lait..................	500	....	0,0090
Bière.................	1lit	....	0,0040
			0,1090

Ration du forçat soumis au travail.

	gr		gr
Pain..................	917	....	0,0440
Légumes secs à l'huile ou au lard..................	120	....	0,0099
Vin...................	48clit	....	0,0052
			0,0591

(1) PAYEN. *Substances alimentaires*, page 507.

Ration du cheval de la cavalerie de réserve.

			Fer.
	gr		gr
Foin	5000		0,3900
Avoine	3600		0,4716
Paille p. nourrit. et litière.	5000	moitié pour nourriture...	0,0150
			1,0166

Ration du cheval attelé à de lourdes voitures.

	gr		gr
Foin	7000		0,5460
Avoine	7750		1,0152
			1,5612

			Fer.
		kil	gr
Une vache du poids de 600 kilogrammes consommant par jour.	Foin.	17,05 reçoit....	1,365
Produit en moyenne	Lait.	7,52 contenant.	0,135
Au maximum de rendement		14,42	0,260
Un veau, pendant l'allaitement, consomme, en moyenne	Lait..	10,3 contenant.	0,185

Chez un individu ayant atteint son complet développement, le fer compris dans la ration ne fait que traverser l'organisme, en apparence du moins. Je dis en apparence, parce que, le métal donné chaque jour avec la nourriture remplaçant celui qu'éliminent chaque jour les fonctions vitales, on retrouvera dans les excrétions une quantité de fer égale à celle qui aura été introduite. Le sang brûlé, expulsé par le rein après la combustion respiratoire, entraîne évidemment une partie du fer entrant dans sa constitution. La présence du métal dans l'urine de l'homme, dans les déjections du cheval, établit la réalité de cette élimination.

Pour un animal en voie de croissance, tout le fer ne sera pas éliminé, et il y aura chaque jour du fer fixé dans l'organisme, comme il y a, dans cette condition, fixation d'azote, de phosphates, de phosphore, de soufre, par cela même qu'il y a production de sang, augmentation de chair musculaire, dont le fer est partie intégrale. Ajoutons que les

os, les poils, la peau, les plumes chez les oiseaux, retiennent ce métal en notable quantité.

Il a paru intéressant de rechercher en quelle proportion le fer était réparti dans l'organisme d'un animal.

Mouton. — A l'occasion d'observations sur l'engraissement, on fut obligé de peser les divers organes, le squelette, la peau, la laine, la graisse, la chair, le sang d'un mouton pesant $32^{kg},07$ après qu'on eut vidé les intestins ([1]).

En appliquant les dosages, on trouve que le fer contenu doit approcher de $3^{gr},38$, soit 0,00011 du poids du mouton.

Souris. — Dans la cendre d'une souris du poids de 27 grammes et brûlée dans le moufle, on a dosé :

Fer, $0^{gr},0030$, les 0,00011 du poids de l'animal.

Poisson. — Un merlan pesant 182 grammes a laissé une cendre très-blanche, dans laquelle on a dosé :

Fer, $0^{gr},0149$, les 0,000082 du poids du poisson.

Il n'y aurait donc pas au delà de $\frac{1}{10000}$ de fer. Pour les invertébrés ne renfermant ni os ni arêtes, la fraction serait encore moindre : elle n'a pas atteint 0,00004 dans les colimaçons, et n'a pas dépassé 0,000012 dans des limaces auxquelles on avait enlevé les intestins.

Tout infime que soit la quantité de fer constatée, elle n'en est pas moins indispensable, puisque, sans elle, il n'y aurait probablement pas de sang constitué. Il y a là un nouvel exemple de l'intervention efficace d'infiniment petits dans les phénomènes de la vie.

C'est au fer que, généralement, on attribue la couleur du sang. L'hématosine, matière colorante des globules, en contiendrait au nombre de ses éléments ; mais la présence

---

([1]) Boussingault, *Économie rurale*, t. II, p. 628, 2e édition.

de ce métal n'expliquerait peut-être pas d'une manière satisfaisante la coloration en rouge de l'hématosine, puisqu'il résulte des expériences de MM. Mulder et van Goudoever qu'elle en peut être dépouillée complétement sans que sa couleur soit modifiée ([1]). Ensuite on est amené à n'accorder à la couleur du sang qu'une importance limitée, par cette raison qu'elle semble manquer entièrement dans le sang de presque tous les animaux invertébrés ([2]). « Si l'on ouvre le cœur d'un colimaçon ou d'une huître, on y trouve un liquide dont le rôle physiologique est le même que celui du sang d'un animal vertébré; seulement, au lieu d'être rouge, il est incolore. C'est bien du sang au même titre que le fluide nourricier de l'homme ou du cheval, mais c'est du sang blanc au lieu d'être du sang rouge ([3]). » Or les observations microscopiques montrent que le sang incolore est à peu près constitué comme le sang coloré des vertébrés. Chez les mollusques, les globules du sang blanc sont circulaires, plus ou moins aplatis ([4]).

Il y avait lieu de rechercher le fer dans ce sang. N'ayant pu d'abord m'en procurer en quantité suffisante, j'ai dû me borner à doser ce métal dans un mollusque.

140 grammes de colimaçons *dégorgés*, c'est-à-dire privés de nourriture depuis longtemps, ont été séparés de leurs coquilles, desséchés et brûlés sous le moufle.

Dans les cendres, on a trouvé $0^{gr},0050$ de fer. Pour 100 grammes, fer $0^{gr},0036$.

Ainsi la chair de ces colimaçons injectée de sang blanc renfermait à peu près autant de fer que la chair musculaire du bœuf, du veau et du porc injectée de sang rouge.

Ce résultat n'apportait néanmoins aucune donnée cer-

([1]) MILNE EDWARDS, *Leçons de Physiologie*, t. I, p. 179.
([2]) MILNE EDWARDS, p. 104.
([3]) MILNE EDWARDS, p. 91.
([4]) MILNE EDWARDS, p. 96.

taine sur la proportion de fer dans le sang et dans la chair du mollusque; d'abord parce que l'escargot sécrète continuellement un mucilage calcaire destiné à former la coquille, dans laquelle il y a autant de fer que dans les os des mammifères; ensuite il n'est pas vraisemblable que, même après une diète prolongée, l'intestin soit complétement vidé; de sorte que dans les cendres il pourrait y avoir du métal étranger à l'organisme proprement dit. Une recherche directe du fer dans le sang d'un invertébré était donc indispensable; mais la quantité de sang blanc qu'il fallait se procurer créait une difficulté réelle que l'on surmonta cependant.

Les limaces jaune-orange, si communes dans les forêts et dans les potagers, ont les deux cavités, où logent les poumons et le cœur, protégées par un disque charnu placé sur le devant du dos. Après avoir bien étudié la position des organes, on ouvrait le cœur avec une pointe en platine; il n'en sortait ordinairement qu'une ou deux gouttes de liquide; on jugera par là combien de cœurs de limaces il a fallu percer pour en recueillir une centaine de grammes.

Ce sang est presque incolore, légèrement opalin, teinté de jaune; liquide au moment de l'extraction, il prend bientôt une consistance demi-gélatineuse; au microscope, on y aperçoit de nombreux globules plus ou moins aplatis, elliptiques, serrés l'un contre l'autre; çà et là de petites flaques de liquide sans globules, quelques granules, quelques lambeaux cellulaires, de rares fragments d'un aspect cristallin. Quant à la dimension des globules, elle différait peu de celle des globules du sang de vache pris pour terme de comparaison. En piquant la chair d'une limace à une certaine distance du cœur, il en sort une lymphe incolore, sans globules, et dans laquelle, en s'aidant d'un fort grossissement, on distingue des granules sphériques.

Le sang blanc des limaces est alcalin.

Dans 100 grammes on a trouvé :

Matières sèches......	3gr,905;	eau	96gr,095
Cendres blanches.....	0,767		»
Fer exprimé en métal.	0,00069		»

Le fer est en proportion tellement faible que l'on peut hésiter à le considérer comme un élément du sang blanc; s'il en est une des parties constituantes, la chair de limaces ne devrait en renfermer que des traces; du moins a-t-on reconnu que pour les animaux supérieurs la chair contient beaucoup moins de fer que le sang rouge.

En raisonnant par analogie, la proportion de fer entrant dans l'ensemble de l'organisme de l'invertébré pouvait donc jeter du jour sur la question de savoir si le métal trouvé dans le sang blanc appartient à ce fluide; on a, en conséquence, dosé le fer dans les limaces, et pour éloigner les causes d'erreurs qu'auraient occasionnées les cendres des aliments qui n'auraient pas été digérés, les déjections qui n'auraient pas été rendues, on a enlevé les intestins avant de procéder à la combustion.

100 grammes de limaces ont donné :

Matières sèches.......	15gr,12;	eau	84gr,88
Cendres blanches......	3,00		»
Fer exprimé en métal..	0,00176		»

A poids égaux, la limace renfermerait donc deux fois autant de fer que le sang; mais comme il entre dans le sang beaucoup plus d'eau que dans la chair, la comparaison doit porter sur les matières sèches.

	Fer.
Dans 100 grammes de sang sec.........	0gr,0177
Dans 100 grammes de limaces sèches.....	0,0078

La différence est dans le même sens que pour les mammifères, mais elle est bien moins grande.

Ainsi, pour le bœuf, si l'on discute les données présentées au commencement de ce travail, on a

	Matières fixes.	Fer.
	gr	gr
Dans 100 grammes de sang.....	22,0	0,0525
Dans 100 grammes de chair.....	22,5	0,0048

Après dessiccation :

	Fer.
	gr
Dans 100 grammes de sang sec........ ...	0,239
Dans 100 grammes de chair sèche.........	0,021

On remarque qu'à l'état normal le sang de limaces contiendrait $\frac{1}{11}$ du fer trouvé dans le sang de bœuf. Peut-être pourrait-on soutenir que c'est à cause de l'exiguïté de la proportion de fer que le sang des invertébrés n'est pas sensiblement coloré. Il n'est pas probable cependant qu'il y ait dans le sang blanc à globules elliptiques un composé analogue à l'hématosine, même en minime quantité, par cette raison que, en le concentrant, il ne prend pas la nuance brune caractéristique de la matière colorante du sang rouge.

Les invertébrés n'absorberaient donc que dans une limite extrêmement restreinte les principes ferrugineux des aliments. Les limaces consomment comme nourriture des feuilles vertes dans lesquelles il y a, pour 100 grammes, $0^{gr},004$ à $0^{gr},007$ de fer, dont la plus grande partie a été retrouvée dans les excréments. Dans 100 grammes de déjections humides on a dosé : fer $0^{gr},075$. Aussi ces déjections ont-elles laissé des cendres rougeâtres.

Répartition du fer dans les matériaux du sang.

On s'est proposé de rechercher comment le fer est réparti dans les trois principes essentiels du sang rouge : la fibrine, la matière des globules, l'albumine.

Le sang duquel on a retiré ces principes provenait d'une vache demi-grasse.

Fibrine.

La fibrine a été extraite par le battage du sang encore chaud; lavée sous un filet d'eau, elle est devenue à peu près incolore.

100 grammes, lavés, bien égouttés, ont donné :

	gr
Fibrine sèche	29,15
Après combustion, cendres	0,627
Dans lesquelles on a dosé, fer (métal).	0,01357

Rapportant à la fibrine desséchée 100 grammes de fibrine sèche :

	gr
Substances minérales	2,1511
Fer (métal)	0,0466

Globules.

Les globules ont été préparés par le procédé de M. Dumas, fondé sur une de leurs propriétés bien remarquable, celle d'être insolubles, tant qu'ils sont en contact avec l'oxygène, tant que le sang défibriné, mêlé à une solution de sulfate de soude, est traversé par un courant d'air rapide et continu. L'albumine du sérum est entraînée par la dissolution saline. Les globules sont desséchés dans le vide, traités par l'alcool et l'éther pour les rendre insolubles, puis lavés avec de l'eau afin de leur enlever le sulfate de soude dont ils sont imprégnés (1).

4 grammes de la matière des globules, séchée dans le vide, ont laissé :

	gr		gr
Cendres rouges volumineuses. .	0,053	pour 100,	1,325
On a dosé : fer exprimé en métal.	0,01399		0,350

(1) Dumas, *Recherches sur le sang.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 452.)

Les cendres n'étaient évidemment pas uniquement formées de sesquioxyde, car $0^{gr},35$ de métal équivalent à $0^{m},50$ de Fe^2O^3.

Il y avait, par conséquent, avec le sesquioxyde d'autres substances minérales; on a, en effet, reconnu dans les cendres des globules : de l'acide phosphorique, de la chaux et de la magnésie.

Albumine-sérum.

La coagulation du sang défibriné n'a eu lieu que très-incomplétement. Le sérum restait fortement coloré; il apparut des vibrions.

On réussit mieux avec le sang de vache non défibriné. Le caillot se déposait encore avec lenteur; cependant on put, par décantation, retirer un sérum d'une teinte légèrement rouge, dans lequel au microscope on n'apercevait pas de globules.

Dans 103 grammes de sérum, on a dosé :

Matières sèches......	9,78 gr	pour 100,	9,50 gr
Substances minérales..	0,853	»	0,828
Fer exprimé en métal.	0,00842	»	0,0082

Rapportant à 100 de sérum sec :

Substances minérales............	8,715 gr
Fer (métal).....................	0,086

Résumé.

Dans 100 de matières sèches :

	Substances minérales.	Fer exprimé en métal.
	gr	gr
Fibrine............	2,151	0,0466
Globules...........	1,325	0,3500
Albumine (sérum sec).	8,715	0,0863

Ainsi on a dosé, dans les globules, sept fois autant de

fer que dans la fibrine, quatre fois autant que dans l'albumine.

Voyons si, avec ces données, on retombera sur la quantité de fer trouvée dans le sang par les dosages exécutés sur ce fluide.

Les analyses ont établi ainsi qu'il suit la composition du sang. Pour 100 :

	Sang de l'homme [1].	Sang de vache [2].
Fibrine	0,3	0,4
Albumine	7,0	7,4
Globules	12,7	10,5
Substances minérales.	1,0	1,0 [3]
Eau	79,0	80,7
	100,0	100,0

D'après la répartition des substances minérales et du fer dans les trois substances azotées constituant le sang, on aurait :

Sang de l'homme.

		Substances minérales.	Fer.
	gr	gr	gr
Fibrine	0,3	0,00645	0,00014
Albumine	7,0	0,61005	0,00604
Globules	12,7	0,16827	0,04445
		0,78477	0,05063

Sang de la vache.

		Substances minérales.	Fer.
	gr	gr	gr
Fibrine	0,4	0,00860	0,00019
Albumine	7,4	0,64491	0,00639
Globules	10,5	0,13912	0,03675
		0,79263	0,04333

---

(1) DUMAS.

(2) GAVARET.

(3) On avait dosé comme albumine la matière sèche du sérum. On a supposé que dans cette albumine se trouvait 1 de substances minérales.

Par le dosage direct, on a trouvé :

Dans 100 grammes de sang de l'homme, fer (métal).	0gr,051
Dans 100 grammes de sang de bœuf, fer (métal)..	0,048

En prenant la totalité des dosages directs, dans 100 grammes du sang des herbivores, on a rencontré 0gr,038 à 0gr,055 de fer.

Le fer contenu dans le sang, calculé d'après sa répartition dans la fibrine, l'albumine et les globules, ne diffère pas sensiblement du fer dosé directement.

La forte proportion de fer dans les globules rouges tient, à n'en pas douter, à la présence de la matière colorante.

L'hématosine, extraite du sang défibriné, est d'un brun foncé, insipide, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau et dans l'alcool rendus légèrement alcalins. Les cendres qu'elle laisse sont très-riches en sesquioxyde de fer.

De l'hématosine, préparée par MM. Tabourin et Lemaire, professeurs à l'École vétérinaire de Lyon, après avoir été séchée dans l'extricateur, a donné pour 100 :

Cendres rouges................	10,750
Dans lesquelles on a dosé, fer.....	6,330

6,33 de métal équivalent à 9,043 de sesquioxyde; il reste 1,707 de substances minérales unies ou mêlées à l'oxyde de fer. La réaction du nitrate de sérum ayant signalé la présence de l'acide phosphorique, on a procédé à l'analyse des cendres.

Dans 100 grammes de cendres de l'hématosine, on a dosé :

Sesquioxyde de fer...........	84gr,121
Acide phosphorique...........	13,512
Chaux.....................	2,980
	100,619

Si l'on considère la chaux comme étant à l'état de

$PhO^5, 3CaO$, et l'acide phosphorique restant, après la saturation de la chaux, constituant le phosphate de fer $3PhO^5, 2Fe^2O^3$, la composition des cendres serait représentée par :

	gr
Sesquioxyde de fer....	75,97
Phosphate de fer..............	19,14
Phosphate de chaux............	5,51
	100,62

Sans se préoccuper de la constitution des phosphates qu'elle renferme, la composition de l'hématosine examinée peut être exprimée par :

	gr
Matières organiques............	89,25
Sesquioxyde de fer.............	9,04
Acide phosphorique............	1,45
Chaux.............	0,72
	100,46

Un fait assez inattendu, révélé par ces recherches, c'est que, dans la chair musculaire, il y a bien moins de fer que dans le sang. La différence est même fort notable.

	Dans 100 grammes de sang.	Dans 100 grammes de chair.
		gr
Bœuf, fer......	0,047	0,005
Porc, fer......	0,058	0,003

Cependant le sang et la chair renferment à peu près la même quantité de matières fixes : ce qui a fait dire que le sang est de la chair liquide. L'expression manque peut-être de justesse, parce que le sang, dérivant directement des aliments, comprend nécessairement tout ce qui contribue à constituer l'organisme, tandis que, la chair musculaire étant seulement un des matériaux de l'organisme, on ne doit plus y retrouver, du moins dans la même proportion, les principes du sang dont une partie, les phosphates, concourent au développement des os; nul doute

que du fer accompagne ces phosphates ; et c'est ainsi que, dans les concrétions minérales où le calcaire domine, phosphate des os, carbonate des coquilles, on trouve ce métal en assez forte proportion, puisque dans 100 grammes d'os, de coquilles, il y en a quelquefois $0^{gr},04$.

Que le fer soit indispensable à la vie des animaux, cela ressort de sa présence constante, non-seulement dans le sang rouge, mais encore dans le sang blanc ; dans le sang des limaces sec, il y en a, pour 100 grammes, $0^{gr},018$, et bien qu'il n'entre pas dans un composé à coloration intense, tel que l'hématosine, ce métal peut fort bien contribuer à l'apparition des faibles teintes jaunes, bleues, roses que prend assez souvent le sang blanc par son exposition à l'air. Le sang des anélides est rouge ; et, d'après quelques essais encore incomplets, il s'y trouverait plus de fer que dans le sang des limaces ([1]).

L'état morbide, la chlorose, dont les plantes à feuillage vert sont affectées quand le fer vient à manquer dans le sol, prouve la nécessité de son intervention dans la vie des végétaux ; on le rencontre, en effet, dans les feuilles vertes, dans les fleurs, les fruits, les tiges, l'écorce et les racines. On ne saurait être aussi affirmatif lorsqu'il s'agit des plantes dénuées de parties vertes ; sans doute il y a du fer dans les cryptogames : 100 grammes d'*Agaricus campestris*, de *Neottia nidus avis* en ont donné $0^{gr},0013$, soit environ 0,013 pour 100 grammes de plante sèche ; mais on ne doit pas oublier qu'un végétal puise à la fois dans le sol les substances qui lui sont utiles et les substances qui ne lui sont pas nuisibles ; en sorte que le fer pourrait être à un état passif. Une expérience, dont on comprendra

---

([1]) 100 grammes de vers de terre *vidés* ont donné :

	gr
Matières sèches...........	17,81
Cendres rougeâtres........	4,22
Fer......................	0,03653

toutes les difficultés d'exécution, devait seule décider si le fer entrait réellement dans la constitution de la plante : il s'agissait de suivre un végétal d'un ordre inférieur dans son développement, en lui assignant pour sol un milieu pourvu d'agents fertilisants apportant l'azote, le carbone, les éléments de l'eau, l'acide phosphorique, les bases alcalines et terreuses. Il fallait, en outre, que l'observateur pût, à volonté, exclure de ce milieu les sels de fer ou les faire intervenir, afin d'apprécier nettement leur influence. Ce sujet a été traité avec une rare persévérance et un grand talent d'observation par M. Raulin ([1]). Il résulte de son travail qu'une mucédinée, l'*Aspergillus niger*, à égalité de fertilité du milieu ensemencé de spores, à égalité de température et d'humidité, ne donne des récoltes maxima qu'autant qu'un sel de fer est au nombre des agents fertilisants. Par exemple :

Sans l'intervention du fer, la récolte sèche pèsera de................	4 à 7 grammes.
Avec l'intervention du fer, la récolte sèche pèsera de................	19 à 25 »

M. Raulin déduit d'expériences multipliées que 1 gramme de fer introduit à l'état de sel déterminerait un excédant de récolte de 857 grammes.

Lorsque l'on n'ajoute pas de fer au *milieu*, la mucédinée se développe néanmoins dans certaines limites ; on a une récolte minima. C'est que, en réalité, ainsi que le fait remarquer M. Raulin, l'élément que l'on croit avoir supprimé existe encore à titre d'impureté. Si le *milieu* dans lequel on sème les spores pèse, comme c'est souvent le cas, 3000 grammes, il suffit qu'il s'y trouve un ou deux millionièmes de fer pour que l'action du métal se mani-

([1]) RAULIN, *Recherches sur le développement d'une mucédinée dans un milieu artificiel*, Thèse présentée à la faculté des Sciences de Paris.

feste. Il n'en serait autrement que si l'eau, les poussières de l'air, les agents fertilisants employés, même les spores de la mucédinée que l'on sème, étaient absolument exempts de fer, condition que tout observateur considérera comme impossible à réaliser.

Que dans la végétation de l'*Aspergillus*, ainsi que l'insinue M. Raulin, le rôle du fer consiste à empêcher la formation d'une substance vénéneuse nuisant à la végétation, ou bien que le fer entre dans la constitution de la mucédinée, toujours est-il qu'il disparaît ; l'observation l'établit, et le sol, après l'avoir perdu, retombe dans l'état de fertilité incomplète où il était avant son intervention. L'*Aspergillus* récolté doit donc contenir du fer. Je n'y ai pas cherché ce métal, mais je l'ai cherché dans du *Penicillum,* obtenu en semant des spores sur du glucose dissous dans le liquide fertilisé de M. Raulin ([1]), renfermant $0^{gr},064$ de sulfate de fer.

	gr
La récolte de *Penicillum* humide a pesé	8,2
» sèche a pesé...	1,37
On a dosé : fer (métal)................	0,0015
Le fer du sulfate ajouté devait peser.....	0,0013

Le fer du milieu fertile avait donc pénétré dans le *Penicillum* récolté.

Après cette discussion, dans laquelle je me suis surtout appuyé sur les belles recherches de M. Raulin, je suis porté à croire que le fer trouvé dans les champignons, dans le *Neottia nidus avis,* dans le *Penicillum,* appartient à la constitution de ces cryptogames, et que, tout au moins, il est indispensable à leur développement.

M. Raulin a reconnu que le fer n'est pas le seul métal agissant avec efficacité sur le développement de l'*Aspergillus;* le zinc posséderait la même faculté ; et si je n'ai

([1]) RAULIN, p. 115.

pas insisté sur ce fait fort intéressant, c'est que, dans les conditions ordinaires de la vie végétale, le fer seul intervient, parce qu'il est partout : dans la terre, dans l'eau, dans l'humus.

Ainsi que je l'ai dit, on a cherché à établir une analogie entre la matière colorante verte des feuilles et la matière colorante rouge du sang, en se fondant sur ce fait, dont je ne trouve nulle part une confirmation suffisante, que le fer existerait en forte proportion dans la chlorophylle et à l'état où il est dans l'hématosine. D'abord une analyse de M. Plaunder n'y indiquerait qu'une trace de ce métal. Il est, au reste, difficile de raisonner sur la constitution d'une matière que l'on n'a pas encore obtenue pure, et entrant pour si peu dans l'organisme, que Berzélius estimait que toutes les feuilles d'un grand arbre n'en fourniraient peut-être pas 10 grammes. Tout ce que l'on sait, sous le rapport physiologique, c'est que la chlorophylle paraît dériver du protoplasma; qu'elle se répand dans toute la cellule et qu'elle n'est pas autre chose que du protoplasma vert [1]. Mais si l'on ne connaît pas sa nature, son rôle chimique est bien déterminé; sous l'action de la lumière, elle dissocie l'acide carbonique.

En partant de cette opinion, que le fer est un élément constant de la chlorophylle, on est amené à supposer dans les feuilles vertes une proportion de métal beaucoup plus élevée que dans les feuilles non colorées, que dans les feuilles étiolées. J'avoue que je ne crois pas qu'il en soit toujours ainsi, à moins que la feuille non colorée appartienne à une plante venue dans un sol privé de fer; mais alors, même à la lumière solaire, la feuille resterait blanche. Il y a certainement dans ce fait, que je crois parfaitement établi, une preuve de l'influence des sels de fer sur l'apparition de la chlorophylle. Dans le cas où la plante aurait

[1] Sachs, *Physiologie végétale*, p. 341 (traduction).

crû dans un sol pourvu de fer, une feuille étiolée, par suite de sa situation dans l'obscurité, contiendra, comme une feuille verte, du fer originaire de la terre. Il est vrai que l'analyse semble indiquer plus de fer dans les feuilles vertes; mais cette différence pourrait tenir en partie à ce que, dans les feuilles non colorées, il y a une beaucoup plus forte quantité d'eau constitutionnelle; c'est ce qu'il faut examiner.

Un chou pommé a ses feuilles externes épanouies enveloppant des feuilles internes contournées, fortement serrées, que la lumière ne peut plus atteindre; cet étiolement, opéré naturellement au centre du chou, les jardiniers le produisent lorsqu'ils veulent *blanchir*, pour les attendrir, les salades et certains légumes, en ramassant et liant au sommet les feuilles extérieures, de manière à emprisonner les feuilles intérieures.

Dans 100 grammes de feuilles vertes de choux dosé, fer	0gr,00224
Dans 100 grammes de feuilles blanches, fer.	0,00080

Il y aurait près de trois fois autant de fer dans les feuilles vertes que dans les feuilles blanches. La cause de cette différence dépend-elle seulement de la présence de la chlorophylle dans les feuilles vertes? Non : elle provient aussi de ce que les feuilles non colorées sont plus aqueuses.

100 grammes de feuilles vertes ont donné :

Matières sèches	15gr,2
Cendres	3,04

100 grammes de feuilles blanches :

Matières sèches	7,6
Cendres	0,63

Les feuilles vertes, exposées au soleil, contenaient deux fois autant de matières sèches, cinq fois autant de sub-

stances minérales que les feuilles non colorées. Ces différences sont la conséquence de leur position.

La transpiration et, par suite, la fixation des substances venant du sol ont été naturellement bien plus prononcées chez les feuilles vertes; de sorte que, en ramenant à l'état sec, la différence entre les quantités de fer est singulièrement amoindrie, bien qu'elle persiste cependant.

	gr
Dans 100 de feuilles vertes sèches, fer..	0,01475
Dans 100 de feuilles blanches sèches, fer.	0,01053

Le fer existe donc dans les feuilles non colorées comme dans les feuilles vertes; il suffit d'ailleurs de les exposer au soleil, de leur donner de l'air pour qu'elles prennent la teinte verte. Sous l'action de la lumière, la chlorophylle est constituée par le concours du fer préexistant.

Je ne crois pas inutile de présenter ici deux observations tendant à corroborer les faits que l'on vient d'exposer, en établissant toutefois qu'il y a une plus forte proportion de métal dans les feuilles les plus colorées. On a d'abord dosé le fer dans les aiguilles d'un pin *laricio*.

I. Dans 100 grammes d'aiguilles d'anciennes pousses d'un vert foncé :

	gr
Fer........................	0,0080
Matières sèches..............	44,30
Cendres.....................	1,36

Dans 100 grammes d'aiguilles de nouvelles pousses d'un vert très-pâle :

	gr
Fer........................	0,00096
Matières sèches..............	29,70
Cendres.....................	0,58

Dans les aiguilles anciennes, les plus vertes, il y aurait dix fois autant de métal que dans les aiguilles les moins colorées.

Ramenant à l'état sec :

Dans 100 grammes d'aiguilles vertes, fer.....	0gr,0180
Dans 100 grammes d'aiguilles peu colorées, fer.	0,0034

Les aiguilles fortement colorées renfermaient six fois plus de fer que les aiguilles d'un vert pâle.

Les feuilles fraîches sont décolorées quand elles restent en digestion dans l'alcool. La matière verte est dissoute, et, avec elle, la chlorophylle; en conséquence, s'il entre du fer dans la chlorophylle, on le retrouvera parmi les cendres de l'extrait alcoolique; car les autres principes immédiats solubles dans l'alcool, les substances grasses, les résines, sont exempts de ce métal.

100 grammes d'aiguilles anciennes du pin *laricio* ont été épuisées par l'alcool. La solution, d'un beau vert, laissa un résidu brun pesant :

Sec............................	6gr,50
Après combustion.................	0,09
Dans les cendres on a dosé, fer (métal).	0,0018

A 100 d'extrait alcoolique sec répondrait 0,0267 de métal, un peu moins de $\frac{3}{10000}$; mais, dans l'extrait, il n'y avait certainement qu'une bien faible quantité de chlorophylle, sur laquelle il faudrait reporter les 0gr,0018 de fer dosé.

L'alcool n'avait enlevé avec les principes dissous que le quart du fer existant dans les aiguilles du pin *laricio*.

Dans 100 grammes, on avait dosé, fer.	0gr,0080
Dans l'extrait alcoolique, provenant des 100 grammes d'aiguilles, fer.......	0,0027

II. Dans 100 grammes de feuilles de chiendent, on avait trouvé :

Fer.........................	0gr,0080
Matières sèches...............	18,25
Cendres.....................	2,30

100 grammes des mêmes feuilles, épuisées par l'alcool, étaient complétement décolorées.

La solution alcoolique, d'un beau vert-émeraude, a laissé un extrait sec, pesant....	$4^{gr},90$
Après combustion de l'extrait, cendres....	1,10
Dans les cendres, on a trouvé, fer (métal).	0,00254

A 100 d'extrait répondait 0,052 de métal, $\frac{5}{10000}$, attribuables à la quantité inconnue de chlorophylle comprise dans les $4^{gr},90$.

L'alcool avait enlevé un peu plus que le tiers du fer trouvé dans les feuilles de chiendent.

Il résulte de ces expériences que, dans les feuilles, il y a certainement du fer engagé dans une combinaison colorée, soluble dans l'alcool et entrant très-probablement dans la constitution de la chlorophylle. Le métal que l'alcool n'enlève pas avec la matière verte est dans l'organisme de la plante au même titre que les autres substances minérales. Le fer est réparti de la même manière dans les animaux. Dans les globules du sang, il est engagé dans l'hématosine, soluble dans l'alcool rendu alcalin; le métal qui n'entre pas dans la constitution de la matière colorante rouge est, avec d'autres substances minérales, dans l'albumine et la fibrine.

En parcourant le tableau où les dosages sont consignés, on est frappé de la minime quantité de fer contenue dans certains aliments; ce fait s'explique en partie par la forte proportion d'eau que retiennent les substances végétales vertes; aussi, en ramenant ces substances à l'état sec, la proportion de fer augmente naturellement, et pour des aliments aqueux analogues les différences sont moins prononcées.

	Fer dosé.	Eau.	Matière sèche.	Matière sèche. Fer.
	gr	gr	gr	gr
Pommes de terre.	0,0016	76,0	24,0	0,0067
Carotte........	0,0009	87,0	12,4	0,0073
Choux.........	0,0008	90,1	9,9	0,0081
Maïs..........	0,0036	17,0	83,0	0,0044
Riz...........	0,0015	14,6	85,4	0,0018
Haricots.......	0,0074	15,0	85,0	0,0087
Lentilles.......	0,0083	12,5	87,5	0,0095
Pois..........	0,0051	14,0	86,0	0,0059
Lait de vache...	0,0018	87,0	13,0	0,0138

On remarquera toutefois que la proportion de fer dans les substances alimentaires végétales sèches est encore bien inférieure à celle des substances animales ramenées aussi à l'état sec.

Dans 100 grammes :

	Fer dosé.	Eau.	Matière sèche.	Matière sèche. Fer.
	gr	gr	gr	gr
Chair de bœuf.	0,0048	78,0	22,0	0,022
Œufs........	0,0057	80,0	20,0	0,020

C'est que, dans les aliments végétaux, et l'on peut y comprendre le lait, il y a deux ordres de principes immédiats : les principes azotés, accompagnés de phosphates, comme l'albumine, la viande végétale; puis les principes non azotés, tels que la cellulose, l'amidon, les sucres, les graisses, ne laissant aucun résidu après l'incinération, et dans lesquels, par conséquent, le fer n'existe pas; de sorte que, si on les éliminait, on retrouverait concentré dans la viande végétale, ainsi isolée, le métal que l'on aurait dosé dans l'aliment complet. En partant de la composition des substances nutritives ([1]), il est possible de déterminer ce qu'elles contiennent de matières azotées et de rechercher

([1]) BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, t. II, p. 356, 2e édit.

si, dans ces matières, la proportion de fer se rapproche de celle de la chair des animaux.

Dans 100 grammes d'aliments à l'état normal :

	Fer dosé.	Viande végétale.	Viande végétale. Fer.
	gr	gr	gr
Pommes de terre.	0,0016	3,3	0,048
Carotte........	0,0009	2,5	0,036
Choux.........	0,0008	3,1	0,026
Maïs..........	0,0036	3,1	0,027
Riz...........	0,0015	8,0	0,019
Haricots.......	0,0074	30,4	0,024
Lentilles.......	0,0083	27,2	0,030
Pois...........	0,0051	26,6	0,019
Lait de vache...	0,0018	4,6	0,039

La moyenne $0^{gr},029$, dans 100 grammes de la matière azotée sèche, préexistant dans l'aliment végétal, ne diffère pas notablement du fer de la chair musculaire du bœuf.

Ainsi la substance azotée, l'aliment plastique élaboré par la plante, contient le métal que l'on trouvera plus tard dans la chair des herbivores; élément essentiel du végétal, il devient un élément essentiel de l'organisme animal. Le fer, après avoir appartenu à la matière colorante verte des feuilles, la chlorophylle, appartiendra plus tard à la matière colorante rouge du sang, à l'hématosine.

De toutes les substances nutritives consommées par l'homme, le sang est certainement l'aliment le plus riche en fer, et je puis ajouter en fer assimilable, par la raison qu'il a déjà été assimilé. En Europe, le sang de porc est à peu près le seul que l'on accepte comme nourriture; le sang des autres animaux de boucherie a une saveur, une odeur particulière, qui font qu'on le repousse. Cependant, dans les steppes de l'Amérique du Sud, on le mange après l'avoir coagulé et assaisonné avec des condiments très-sapides. C'est un usage fort ancien. Lors de la conquête, les

Espagnols constatèrent avec étonnement que les Indiens de Cibola (Nouvelle-Espagne) recueillaient avec soin, pour s'en nourrir, le sang des bisons qu'ils tuaient dans leurs chasses (¹).

LES PHÉNOMÈNES DE L'AFFINITÉ, D'APRÈS LES MULTIPLES D'UNE CONSTANTE COMMUNE (²);

PAR M. J. THOMSEN.

(Traduit par M. FÉLIX LE BLANC.)

Mes recherches sur l'affinité entre l'oxygène et l'azote ont appelé à plusieurs reprises mon attention sur un phénomène que j'ai observé, il y a assez longtemps (*Ann. de Poggendorff*, t. XCII), savoir, que dans beaucoup de cas le dégagement de chaleur qui accompagne les combinaisons chimiques se présente comme un multiple d'une constante commune. Néanmoins, bien qu'ayant souvent observé le même fait dans le cours de mes recherches, il m'avait paru prématuré de formuler une loi à ce sujet, avant de pouvoir l'appuyer sur des exemples probants.

Une telle loi, si elle était établie, serait d'une grande importance pour la théorie de l'affinité et de la thermodynamique, tandis qu'une erreur, à ce sujet, pourrait donner une fausse direction aux recherches.

Si j'avais pu établir cette loi en m'appuyant sur les déterminations thermochimiques anciennes, j'aurais rencontré des éléments nombreux de discussion. Malheureusement, et en raison des erreurs fréquentes que j'ai constatées, peu à peu, dans les anciennes déterminations thermochi-

(¹) LOPEZ DE GOMARA, *Historia general de las Indias*, année 1552.

(²) L'expression d'affinité est employée par l'auteur comme équivalente à celle de : *chaleur de formation des composés*. (R.)

miques, je n'ai pu leur accorder qu'une confiance bien limitée; de sorte que je me suis astreint à ne faire intervenir, pour ainsi dire, que mes propres recherches. Néanmoins, quelques résultats, relativement anciens, fournis par divers observateurs, et présentant une concordance suffisante, ont pu être utilisés.

Avec l'ensemble de ces matériaux, j'ai pu justifier, par un nombre déjà suffisant d'exemples, la loi des multiples d'une constante commune dans les dégagements de chaleur qui accompagnent les combinaisons chimiques.

I. — *Formation des composés oxygénés du soufre par l'union des éléments.*

J'ai déjà déterminé, il y a plusieurs années, la chaleur dégagée par la réaction du chlore sur l'acide sulfureux dissous; elle équivaut, pour chaque molécule de chlore, à 73906 calories. Depuis, j'ai déterminé la chaleur de dissolution de l'acide sulfureux dans l'eau, et j'ai trouvé 7698 calories pour 1 molécule d'acide sulfureux. En ajoutant les résultats de mes expériences récentes sur l'affinité du chlore et de l'oxygène pour l'hydrogène, nous aurons (pour $O = 16$) :

$$
\begin{aligned}
(SO^2 Aq, Cl^2) &= 73906^{cal} \\
(SO^2, Aq) &= 7698 \\
(H, Cl, Aq) &= 39315 \\
(H^2, O) &= 68376
\end{aligned}
$$

D'après ces nombres, on peut calculer la quantité de chaleur qui résulte de la formation de l'acide sulfurique dissous dans l'eau, déduite de l'action de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'eau. En effet :

$$(SO^2, Aq) + (SO^2 Aq, Cl^2) = (SO^2, Cl^2, Aq);$$

par suite,

$$(SO^2, Cl^2, Aq) = (SO^2, O, Aq) + 2(Cl, H, Aq) - (H^2, O).$$

D'après les nombres précités, on aura

$$7698^{cal} + 73906^{cal} = (SO^2, O, Aq) + 78630^{cal} - 68376^{cal};$$

d'où l'on tire, pour la réaction cherchée,

$$(SO^2, O, Aq) = 71350^{cal},$$

qui exprime la réaction de l'acide sulfureux gazeux en présence de l'oxygène et d'une grande quantité d'eau, donnant ainsi naissance à une dissolution très-étendue d'acide sulfurique. En pareil cas, la chaleur dégagée, pour 1 molécule d'acide sulfureux, est = 71350 calories.

J'ai indiqué dans un autre Mémoire que la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide sulfurique monohydraté dans l'eau est = 17848 calories. (Dans cette expérience, 1 molécule d'acide monohydraté a été mise en présence de 1600 molécules d'eau.)

Ce résultat,

$$(SO^4H^2, Aq) = 17848^{cal},$$

est bien le quart du précédent.

En effet,

$$(SO^2, O, Aq) = 71350^{cal} = 4 \times 17837^{cal}.$$

Pour ramener la formation de l'acide sulfurique à ses éléments, il faudrait connaître la formation de l'acide sulfureux au moyen du soufre et de l'oxygène. Je n'ai pas encore déterminé ce nombre ; mais il est connu par des déterminations approximatives antérieures. D'après Andrews, 1 gramme de soufre, brûlant pour former de l'acide sulfureux, dégage 2307 calories. Favre et Silbermann ont trouvé depuis 2221 calories, nombre qui n'a pas été déterminé avec le calorimètre à mercure. En multipliant par 32, poids atomique du soufre, on a

$$(S, O^2) = \begin{cases} 73824^{cal} & \text{Andrews.} \\ 71072 & \text{Favre et Silbermann.} \end{cases}$$

Ces nombres, et surtout le dernier, s'accordent avec les pré-

cédents. Il en résulte donc, pour l'affinité des oxydes les plus importants du soufre,

$(S, O^2) = 71072^{cal} = 4 \times 17768^{cal}$ Favre et Silbermann.
$(SO^2, O, Aq) = 71350 = 4 \times 17837$ Thomsen.
$(SO^4H^2, Aq) = 17848 = 1 \times 17848$ Id.
$(S, O^3, H^2O) = 124574 = 7 \times 17796$
$(S, O^3, Aq) = 142422 = 8 \times 17803$

Il n'est donc pas douteux que les *nombres précités, qui correspondent à des affinités satisfaites, soient des multiples d'une constante commune représentée par* 17800 *calories, environ.*

II. — *Formation des composés oxygénés de l'azote.*

La formation de l'acide azoteux, de l'acide hypoazotique et de l'acide azotique a été déduite des réactions du bioxyde d'azote, ainsi qu'il suit :

Du bioxyde d'azote sec et de l'oxygène sec, en proportions mesurées, ont été introduits dans le calorimètre et combinés dans un vase en platine ; la chaleur résultant de la combinaison était communiquée à l'eau du calorimètre et mesurée. De ce premier calorimètre, les gaz, mêlés et combinés, passaient dans un second calorimètre, où ils étaient dissous et décomposés par l'eau, et le dégagement de chaleur dû à cette décomposition était mesuré. La dissolution provenant de la décomposition de l'acide hypoazotique a été oxydée par le chlore, amenée à l'état d'acide azotique, et la chaleur développée a été mesurée. J'ai produit dans un autre Mémoire les détails de ces opérations ; je donnerai seulement ici les résultats principaux. On a

$$(Az^2O^2, O^2) = 3936^{cal}$$
$$(Az^2O^4, Aq) = 15505$$
$$(Az^2O^4Aq, Cl^2) = 28554$$

c'est-à-dire que le bioxyde d'azote, en formant avec l'oxygène sec de l'acide hypoazotique en vapeur, dégage, pour 2 molécules ou 60 grammes, 39136 calories; l'action de l'eau produit ensuite 15505, et l'action subséquente du chlore, 28554 calories.

Parmi ces nombres, on ne démêle pas immédiatement la constante trouvée plus haut; mais si l'on ajoute les deux premiers nombres, on aura

$$(Az^2O^2, O^2) + (Az^2O^4, Aq) = (Az^2O^2, O^2, Aq),$$

ou

$$(Az^2O^2, O^2, Aq) = 54641 = 3 \times 18214^{cal};$$

c'est-à-dire le triple environ de la constante. Maintenant, l'acide hypoazotique étant dans un état anormal et soumis à la dissociation, il est assez admissible que la décomposition partielle de la molécule d'acide hypoazotique élève la réaction (Az^2O^2, O^2) d'environ 2700 calories; de telle sorte que le dégagement de chaleur observé cesse d'être un multiple de 18200. Mais lorsque l'acide hypoazotique est mis au contact de l'eau, ce qui amène une décomposition et fait disparaître l'état anormal, la réaction est diminuée de la même quantité; de telle sorte que la somme des deux réactions donne une valeur normale, ou un multiple de 18200 environ.

La réaction de l'oxydation, par le chlore, de l'acide hypoazotique dissous résulte de l'équation suivante :

$$Cl^2 + H^2O + Az^2O^4Aq = 2HClAq + Az^2O^5Aq,$$

et la réaction thermique devient, en conséquence,

$$(Az^2O^4Aq, Cl^2) = (Az^2O^4Aq, O) + 2(H, Cl, Aq) - (H^2, O).$$

Si l'on introduit dans ces formules les nombres de mes expériences, on aura

$$28554^{cal} = (Az^2O^4Aq, O) + 78630^{cal} - 68376^{cal};$$

d'où

$$(Az^2O^4Aq, O) = 18300.$$

Ainsi l'oxydation de l'acide hypoazotique, en présence de l'eau et de l'oxygène, met en jeu une quantité de chaleur égale à la constante exprimée plus haut.

De ces nombres on peut déduire le dégagement de chaleur qui correspond à la conversion du bioxyde d'azote en acide azotique. La formule de la réaction est

$$(Az^2O^2, O^2) + (Az^2O^4, Aq) + (Az^2O^4 Aq, O) = Az^2O^2, O^3, Aq).$$

Introduisant les valeurs maintenant connues, on a

$$39136 + 15505 + 18300 = (Az^2O^2, O^3, Aq),$$

c'est-à-dire

$$(Az^2O^2, O^3, Aq) = 72941 = 4 \times 18235.$$

Le dégagement de chaleur est donc le quadruple de la valeur de la constante.

Ainsi qu'on peut le reconnaître par ce qui précède, le nombre relatif à la formation de l'acide azotique a été déterminé sans qu'il ait été nécessaire de faire une hypothèse quelconque sur le mode de décomposition qu'éprouve l'acide hypoazotique au contact d'une grande quantité d'eau; en effet, dans les formules figure constamment l'expression Az^2O^4Aq pour la dissolution obtenue. On peut maintenant prouver que la décomposition de l'acide hypoazotique, par un grand excès d'eau, ne donne pas de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, ainsi qu'on l'admet souvent, mais bien de l'acide azoteux et de l'acide azotique.

Si la décomposition avait lieu d'après le premier mode, elle devrait se passer de la manière suivante

$$3Az^2O^4 + Aq = Az^2O^2 + 2Az^2O^5Aq,$$

et cette décomposition correspondrait alors à la réaction thermique suivante:

$$3(Az^2O^4, Aq) = 2(Az^2O^4, O, Aq) - (Az^2O^2, O^2).$$

On a d'ailleurs

$$(Az^2O^4, O, Aq) + (Az^2O^4, Aq) = (Az^2O^4Aq, O),$$

et cette équation, combinée avec la précédente, donne finalement

$$(Az^2O^2, O^2) + (Az^2O^4, Aq) = 2(Az^2O^4Aq, O).$$

Mais comme, d'après les déterminations directes, la somme des deux premières quantités est égale à 54641 calories, tandis que le second membre de l'équation ne contient que 36600 calories, la réaction supposée entre l'eau et l'acide hypoazotique est impossible.

Il faut donc admettre que l'acide hypoazotique se dédouble, dans ces circonstances, en acide azoteux et en acide azotique, d'après l'équation suivante :

$$2\,Az^2O^4 + Aq = Az^2O^5Aq + Az^2O^3Aq,$$

et le dégagement de chaleur correspondant à la formation de l'acide azoteux sera calculé d'après l'équation

$$2(Az^2O^4, Aq) = (Az^2O^2, O^3, Aq) + (Az^2O^2, O, Aq) - 2(Az^2O^2, O^2).$$

En introduisant dans cette équation les quantités maintenant connues, on aura

$$2 \times 15505^{cal} = 72941^{cal} + (Az^2O^2, O, Aq) - 2 \times 39136^{cal};$$

d'où

$$(Az^2O^2, O, Aq) = 36341^{cal} - 2 \times 18170^{cal};$$

c'est-à-dire qu'à l'affinité satisfaite par l'oxydation du bioxyde d'azote à l'état d'acide azoteux correspond également un multiple de la constante déjà citée; ce multiple en est le double.

Il me paraissait intéressant de connaître l'affinité de formation du bioxyde d'azote lui-même; mais, jusqu'à présent, je n'ai pu parvenir à déterminer ce nombre avec exactitude, parce que la décomposition de ce corps, dans toutes les réactions que j'ai examinées, ne s'opère pas d'une manière assez constante pour utiliser ces réactions dans les déterminations calorimétriques. Berthelot a essayé de calculer cette quantité d'après la chaleur de combustion de la

poudre; mais le résultat ainsi déduit est inadmissible; d'un côté, parce que le calcul s'appuie sur beaucoup de déterminations inexactes; d'un autre côté, parce que la quantité cherchée résulte d'une différence entre des nombres très-forts, et qu'elle ne représente probablement que quelques centièmes de ces nombres.

Quant à l'affinité de constitution du protoxyde d'azote, elle a été déterminée par Favre et Silbermann, qui l'ont trouvée négative et $= - 17448$ calories. Lorsque j'ai déterminé la chaleur de combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans l'oxygène, je pensais pouvoir opérer la combustion de ces corps dans le protoxyde d'azote à l'aide des mêmes appareils qui m'avaient servi à les brûler dans l'oxygène. Je brûlai, d'une part, l'oxyde de carbone dans le protoxyde d'azote, et, d'autre part, le protoxyde d'azote dans l'hydrogène. Dans ces combustions, il se forme toujours un peu de vapeurs rutilantes, même lorsque le protoxyde d'azote brûle dans une atmosphère d'hydrogène.

Les résultats ne peuvent donc atteindre toute la précision qu'on peut attendre des autres déterminations. J'ai trouvé, par la première méthode, — 18626 calories, pour chaque molécule de protoxyde d'azote, et — 18007 calories par la seconde méthode, ou, en moyenne :

$$(Az^2O) = - 18316^{cal}.$$

L'affinité est ici négative, comme on sait; mais le nombre obtenu représente la constante déjà citée.

En réunissant les résultats obtenus, nous aurons les relations suivantes, qui offrent de l'intérêt :

(Az^2O^2, O^2)	$=$	39136^{cal}		Réactions anormales
(Az^2O^4, Aq)	$=$	15505		(*voir* plus haut).
(Az^2, O)	$=$	-18316	$=$	-1×18316^{cal}
$(Az^2O^4 Aq, O)$	$=$	$+18300$	$=$	$+1 \times 18300$
(Az^2O^2, O, Aq)	$=$	36341	$=$	2×18170
(Az^2O^2, O^2, Aq)	$=$	54641	$=$	3×18214
(Az^2O^2, O^3, Aq)	$=$	72941	$=$	4×18235

La moyenne du facteur commun est donc 18260 calories, tandis que l'on avait, d'après les composés oxygénés de soufre, 17820 pour la constante. La différence est d'environ 2 pour 100. Les trois derniers nombres montrent que le dégagement de chaleur croît avec la quantité d'oxygène et de 18300 calories pour chaque atome d'oxygène.

III. — *Formation des oxydes de manganèse.*

En raison des nombreux oxydes que forme le manganèse, la détermination thermochimique complète de la série d'oxydation de ce métal devait offrir un grand intérêt. Malheureusement, une pareille recherche est entourée de telles difficultés, qu'il ne m'a pas encore été possible de compléter cet examen. J'ai pu m'assurer, néanmoins, que les expériences conduisent à admettre une constante d'une valeur presque égale à la précédente. Ici le dégagement de chaleur varie pour chaque atome d'oxygène, mais en sens inverse, comparativement aux composés oxygénés de l'azote; tandis que, pour les oxydes d'azote, la chaleur dégagée croît proportionnellement à chaque atome d'oxygène ajouté, et d'une quantité égale à la constante; pour les oxydes de manganèse, au contraire, cette chaleur décroît proportionnellement à chaque atome d'oxygène qui s'ajoute; elle diminue, par conséquent, d'une quantité égale à la constante.

Dans un Mémoire antérieur, j'ai désigné par $\overline{\overline{Mn}}$ l'hydrate de protoxyde de manganèse, chaque trait horizontal désignant une particule d'*hydroxyle*. Par conséquent $\overline{\overline{Mn}}$ équivaut à MnO^2H^2, ou à MnO, H^2O. Si l'on désigne par a la constante thermique, qui est d'environ 18000 calories, on aura les rapports suivants pour la série de manganèse

$$(2\overline{\overline{Mn}}, O^2) = 2a,$$
$$(2\overline{\overline{Mn}}, O^4, Aq) = o,$$
$$(2\overline{\overline{Mn}}, O^5, Aq) = -a.$$

On voit que l'oxydation de l'hydrate de protoxyde de manganèse à l'état d'hydrate de peroxyde est accompagnée d'un dégagement de chaleur, tandis que la formation de l'acide manganique a lieu sans dégagement de chaleur; quant à la formation de l'acide hypermanganique, elle a lieu avec absorption de chaleur.

Je reviendrai sur ces particularités lorsque j'aurai terminé mes études sur le manganèse.

IV. — *Formation des sulfates par leurs éléments constituants.*

L'oxydation des métaux a donné lieu, à diverses époques, à un certain nombre d'expériences thermiques. Bien que ces déterminations ne présentent pas de grandes garanties d'exactitude, je vais les utiliser ici, parce que les résultats fournis par divers observateurs s'accordent assez. Je reviendrai sur ce sujet, en faisant intervenir mes propres déterminations.

Pour l'oxydation du cuivre, nous avons

(Cu, O) =	38304^{cal}	Andrews.
	36528	Dulong.
Moyenne...	37416	$= 2 \times 18708$.

D'après mes expériences, la chaleur de sulfatation de CuO est

$$(CuO, SO^3Aq) = 18800^{cal} \text{ Thomsen.}$$

On a donc

$$(Cu, O, SO^3, Aq) = 56216^{cal} = 3 \times 18705^{cal}.$$

La formation du sulfate de fer, déduite de l'action du fer sur le sulfate de cuivre, donne

$(Fe, O, SO^3Aq) - (Cu, O, SO^3Aq) =$	37820^{cal}	Favre et Silberm.
	37470	Andrews.
Moyenne...	37645	$= 2 \times 18822$
$(Cu, O, SO^3Aq) =$	56216	$= 3 \times 18705$
$(Fe, O, SO^3Aq) =$	93861	$= 5 \times 18772$

Je rappellerai qu'il y a déjà un certain nombre d'années ([1]), j'ai trouvé pour l'oxydation du plomb le nombre 54336 calories, qui s'accorde bien avec les nombres ci-dessous :

$$
\begin{array}{ll}
(\mathrm{Pb, O}) = 54336 & \text{Thomsen.} \\
\phantom{(\mathrm{Pb, O}) = }53010 & \text{Wood.} \\
\phantom{(\mathrm{Pb, O}) = }55340 & \text{Favre et Silbermann.} \\
\text{Moyenne...}\quad 54229 &
\end{array}
$$

D'après mes expériences ([2]), la chaleur de neutralisation de l'oxyde de plomb par l'acide azotique est 17770 calories, et, comme la différence entre la chaleur de sulfatation et de nitratation de PbO est 3530 calories (*loc. cit.*, p. 387), il s'ensuit que la sulfatation de PbO doit donner 21300 calories, en supposant que le sulfate de plomb reste en dissolution, et cette hypothèse est nécessaire pour la comparaison. On a, en effet,

$$
\begin{array}{lll}
(\mathrm{Pb, O}) & = 54229^{\mathrm{cal}} & \\
{}^{*}(\mathrm{PbO, SO^3Aq}) & = 21300 & \\
{}^{*}(\mathrm{Pb, O, SO^3Aq}) & = 75529 & = 4 \times 18882
\end{array}
$$

(L'astérisque indique, conformément à ma notation, que la réaction est anormale et ne suppose pas la précipitation du sulfate de plomb.)

Pour la chaleur d'oxydation du cadmium, il n'y a qu'une détermination

$$
\begin{array}{lll}
(\mathrm{Cd, O, H^2O}) & = 30462^{\mathrm{cal}} & \text{Ditte.} \\
(\overline{\overline{\mathrm{Cd}}}, \mathrm{SO^3Aq}) & = 23820 & \text{Thomsen.} \\
(\mathrm{Cd, O, SO^3Aq}) & = 54282 & = 3 \times 18094
\end{array}
$$

La chaleur d'oxydation du zinc a été déterminée par plusieurs observateurs. Les nombres sont les suivants :

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. XCII, p. 37.

([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CLXIII, p. 531.

(Zn, O)	=	84660^{cal}	Hess.
		85860	Andrews.
		84800	Dulong.
		84900	Favre et Silbermann.
(Zn, O) Moyenne...	=	85050	
(Zn, SO^3Aq)	=	23410	Thomsen.
(Zn, O, SO^3 Aq)	=	108460	= 6 × 18077

J'ai déterminé la chaleur d'oxydation du magnésium à l'état d'hydrate. Ditte a trouvé, comme maximum, pour la magnésie anhydre, 148600 calories :

(Mg, O, H^2O)	=	149700^{cal}	Thomsen.
(Mg, SO^3Aq)	=	31220	Id.
(Mg, O, SO^3Aq)	=	180920	= 10 × 18092

De l'ensemble des chiffres rapportés dans ce Chapitre, il résulte que, lorsqu'un métal, l'oxygène et l'acide sulfurique très-étendu d'eau, réagissent pour former un sulfate dissous, le dégagement de chaleur est exprimé par les nombres suivants :

(Cu, O, SO^3Aq)	= 56216^{cal}	= 3 × 18705^{cal}	}
*(Pb, O, SO^3Aq)	= *75550	= 4 × 18888	}
(Fe, O, SO^3Aq)	= 93861	= 5 × 18772	}
(Cd, O, SO^3Aq)	= 54282	= 3 × 18094	}
(Zn, O, SO^3Aq)	= 108460	= 6 × 18077	}
(Mg, O, SO^3Aq)	= 180920	= 10 × 18092	}

La loi de l'affinité, d'après les multiples d'une constante commune, me paraît clairement démontrée par les nombres qui précèdent. Quelques petites corrections pourront bien être introduites plus tard pour modifier ces nombres, qui résultent, pour la plupart, d'expériences anciennes; mais elles n'apporteront pas de changements essentiels aux résultats.

Il est d'ailleurs intéressant de faire remarquer que, tandis que le cuivre, le plomb et le fer présentent la même con-

stante, 18790 calories en moyenne, le groupe des métaux, cadmium, zinc, magnésium, ayant une même constante, présente, pour cette constante, un nombre moins élevé = 18090 calories en moyenne.

Il n'y a pas lieu d'être surpris que les métaux forment ainsi deux ou plusieurs groupes, et les résultats précités ne font qu'ajouter à l'opinion que les trois derniers métaux du tableau appartiennent à un groupe chimique distinct. D'ailleurs l'écart de la valeur numérique de la constante n'est que de 4 pour 100, et il est avéré que les nombres appelés *constantes* dans les déterminations physicochimiques sont sujets à des variations de cet ordre. Les différences sont même quelquefois plus fortes, par exemple, lorsqu'il s'agit de la loi de Dulong et Petit relative aux chaleurs spécifiques rapportées aux poids atomiques; on trouve, dans ce cas, des écarts qui, dans la série des métaux, dépassent 10 pour 100. Si l'on voulait ramener la production des sulfates jusqu'aux éléments, sans conserver SO^3Aq comme élément constituant des formules, il faudrait alors ajouter aux nombres précités la valeur

$$(S, O^3, Aq) = 142422^{cal} = 8 \times 17803^{cal}.$$

On obtient ainsi

$$\begin{aligned}
&(Cu, S, O^4, Aq) = 198638^{cal} = 11 \times 18058^{cal}\\
{}^*&(Pb, S, O^4, Aq) = 217951 \quad = 12 \times 18163\\
&(Fe, S, O^4, Aq) = 236283 \quad = 13 \times 18176\\
&(Cd, S, O^4, Aq) = 196704 \quad = 11 \times 17882\\
&(Zn, S, O^4, Aq) = 250882 \quad = 14 \times 17920\\
&(Mg, S, O^4, Aq) = 323342 \quad = 18 \times 17963
\end{aligned}$$

Dans ce tableau, la valeur de la constante présente des écarts de $1\frac{1}{2}$ pour 100; j'attache néanmoins une importance réelle à la réaction générale (R, O, SO^3, Aq), parce que, pour celle-ci, le dégagement de chaleur est moindre, et la loi des multiples ressort encore plus manifeste, les coefficients devenant moindres.

Résumé et Conclusions.

J'ai cherché à établir par ce qui précède, et à l'aide de quelques exemples, ce principe : que la valeur de l'affinité ou le dégagement de chaleur dans les réactions chimiques est un multiple d'une constante commune. Existe-t-il plusieurs constantes de ce genre? C'est là une question à laquelle il n'est pas possible de répondre *à priori*. Mais, en ce qui concerne les phénomènes et les réactions qui précèdent, il ne paraît pas douteux qu'il n'y ait lieu de considérer qu'une seule et même constante.

La valeur de cette constante se présente d'elle-même; il suffit d'un coup d'œil sur les nombres des expériences pour trouver la constante dans le nombre qui représente la moindre affinité : les autres nombres en sont des multiples.

Pour moindre valeur, nous avons, en effet,

$$(Az^2O^4Aq, O) = 18300^{cal}$$
$$(SO^4H^2, Aq) = 17848$$
$$(Az^2, O) = -18316$$

18000 calories est sensiblement la constante en question.

Il ne faudrait pas conclure, cependant, que tout dégagement de chaleur sera un multiple de la constante en question. Il est sans doute nécessaire que les corps se trouvent avant et après la réaction à un état comparable; mais quelle condition doivent-ils remplir? C'est ce que l'on ne peut décider *à priori*. Il est possible aussi que plusieurs constantes exercent simultanément une influence; mais l'avenir seul pourra prononcer à l'égard de semblables cas.

Les phénomènes que nous venons d'étudier nous paraissent ouvrir une voie importante de recherches dans le champ des actions moléculaires. En effet, si ces constatations acquièrent de l'extension, ce dont je ne doute pas, et s'il arrive que le dégagement de chaleur dans les actions chimiques, ou le *travail* qui leur correspond, ou,

ce qui revient au même, la quantité d'affinité satisfaite lorsque divers corps constituent des combinaisons analogues (comme il arrive pour les sulfates, par exemple), s'il arrive, dis-je, que ces nombres ressortent comme des multiples d'une constante commune, il faudra bien l'attribuer à un état des atomes et des molécules dont on n'avait pas eu jusqu'à présent la notion. Si les rapports que j'ai signalés pour les combinaisons de l'azote et celles du manganèse prennent une plus grande extension, et s'il est prouvé que la constante, ou la valeur absolue de l'affinité satisfaite pour chaque atome d'oxygène, change avec la nature du radical, en prenant le signe + ou le signe —, les phénomènes auront acquis une signification importante pour les forces moléculaires et la théorie électrochimique.

J'estime que l'étude de ces phénomènes permettra d'établir plus tard la dynamique des réactions chimiques. Il suffira, en effet, de rappeler l'influence exercée sur l'étude de la Chimie par la loi des proportions multiples de Dalton et de Wollaston.

On voudra bien reconnaître que ces rapports m'ont préoccupé depuis longtemps. Dès 1854 [1], j'écrivais : « Il importe de remarquer que la valeur de la réaction ($R, O, SO^3 Aq$) se présente comme multiple d'une même quantité. Ainsi l'on a

Pour le	Zn	($R, O, SO^3 Aq$)	$= 6 \times 1145$
»	Fe		$= 5 \times 1129$
»	Pb		$= 4 \times 1129$
»	Cu		$= 3 \times 1120$
»	Ag		$= 1 \times 1126$

» Ainsi le même nombre entre comme facteur dans l'équivalent thermodynamique d'un métal. Je reviendrai plus tard sur ce point. »

---

(1) *Annales de Poggendorff*, t. XCII, p. 44.

Les nombres ci-dessus avaient été calculés en prenant O = 1. Pour O = 16, la constante prend la valeur moyenne 16 × 1130 = 18080 calories, c'est-à-dire la même que celle qui a été considérée dans ce Mémoire. La plupart de mes contemporains qui se sont occupés de problèmes de thermochimie semblent avoir ignoré mes travaux publiés dans les *Annales de Poggendorff*, t. LXXXVIII, XC, XCI et XCII, et l'on s'explique ainsi comment divers principes posés par moi ont été cités postérieurement comme nouveaux par divers savants, tels que MM. H. Sainte-Claire Deville, Berthelot et autres. C'est ainsi que le phénomène des multiples dans les actions thermiques est passé inaperçu. Espérons qu'il n'en sera plus de même à l'avenir.

SUR LA PROPAGATION DU COURANT INSTANTANÉ DE LA BOUTEILLE DE LEYDE;

PAR C.-M. GUILLEMIN,
Agrégé libre de la Faculté de Médecine, Professeur à l'École spéciale militaire de Saint-Cyr.

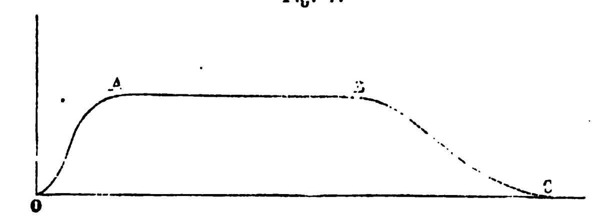
L'état variable du courant électrique, dont l'étude a été négligée pendant longtemps, après les magnifiques travaux d'Ampère et d'Ohm, a dans ces derniers temps attiré l'attention des physiciens.

Les études que l'on a faites sur les longs conducteurs télégraphiques ont mis en relief les phénomènes qui se produisent au moment où le courant s'établit ; ces effets passent facilement inaperçus sur des conducteurs de petite longueur, à moins qu'on ne fasse usage de l'enroulement en bobine, qui accroît les effets d'induction et prolonge l'état variable. C'est ce qui arrive quand on prend la pile comme source électrique; dans ce cas, pour des fils métalliques de quelques mètres et même de quelques kilomètres de longueur, l'état variable a une durée si courte, qu'il

est très-difficile d'en démontrer l'existence au moyen d'une disposition expérimentale très-compliquée.

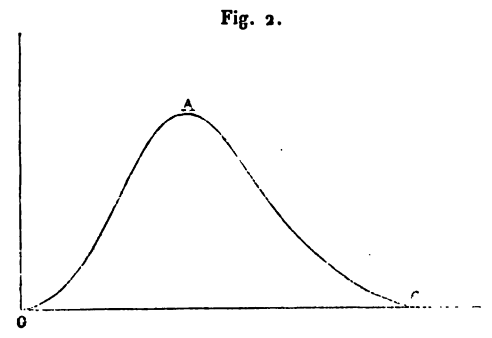
Il n'en est plus ainsi lorsqu'on emploie le courant de la bouteille de Leyde : là on n'a plus que l'état variable du commencement et de la fin du courant, sans état permanent sensible ; et, à ce point de vue, le courant de la bouteille de Leyde ou, autrement, de la batterie électrique est tout différent du courant de la pile. Dans ce dernier, l'état variable dure très-peu ; l'état stable ou permanent dure relativement beaucoup plus longtemps. Dans le courant de la batterie, il n'y a pas d'état stable sensible, il ne reste que l'état variable : c'est ce qu'on a représenté graphiquement dans les *fig.* 1 et 2. Dans la *fig.* 1, la courbe OA repré-

Fig. 1.



sente l'état variable qui suit la fermeture du circuit ; la droite horizontale AB, l'état stable ou permanent ; la courbe BC représente l'état variable qui suit la rupture du circuit.

Fig. 2.



Je suppose ici le cas des émissions de courants télégraphiques, où le circuit est complété par la terre. Dans la *fig.* 2,

le courant de la batterie ne présente plus que les états variables OA et AC du commencement et de la fin.

Les expériences dont la description va suivre semblent mettre en défaut l'une des lois les mieux démontrées, et qui établit que la surface des conducteurs est sans influence sur l'intensité du courant. L'exception apparente à cette loi s'expliquera facilement si l'on considère que l'induction ne se produit que pendant l'état variable du courant, et que le courant de la batterie étant, pour ainsi dire, l'état variable par excellence, les phénomènes d'induction doivent se produire là avec beaucoup plus d'intensité que dans toute autre émission de courant. Les effets que je vais décrire sont le résultat des actions inductrices que les différentes parties d'un conducteur exercent sur lui-même. Avant d'en aborder la description, je crois devoir donner quelques détails sur les procédés d'expérience employés.

Le galvanomètre ne peut pas servir pour mesurer le courant de la batterie, à moins qu'on n'intercale dans le circuit (¹) un conducteur médiocre, capable de ralentir la décharge; mais alors on retombe dans le type du courant de la pile. Dans le cas où le circuit est formé de conducteurs métalliques d'une petite longueur, le courant est instantané ou, pour mieux dire, d'une très-courte durée, qui varie de 1 cent millionième de seconde à 1 millionième, d'après les expériences de MM. Cazin et Lucas. Il faut, pour mesurer l'intensité de ce courant, avoir recours au thermomètre de Riess, ou à tout autre appareil analogue.

Le thermomètre de Riess m'a toujours paru d'un emploi difficile. Dans toutes les expériences qui vont suivre, je me suis contenté de l'emploi d'un fil de fer de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre, qui, suivant qu'il s'échauffe plus ou

(¹) Ici je conserve, à cause de l'analogie de disposition, le mot de circuit, quoique en réalité il n'y ait pas un circuit de corps conducteurs. Je n'ai pas cru devoir employer une expression nouvelle.

moins ou qu'il fond, donne une idée suffisante de l'intensité du courant qui le traverse. Ce moyen, très-simple et d'un emploi facile, est très-suffisant, comme on le verra, pour les démonstrations que je me propose de faire. J'appellerai *fil d'essai* ce fil, qui remplacera le thermomètre de Riess.

La batterie employée ordinairement est composée de six grandes jarres, ayant au total environ 1 mètre carré de surface. La tension est mesurée par un électroscope à cadran. L'appareil qui convient le mieux pour charger la batterie est une bobine Ruhmkorff, donnant au moins 35 centimètres d'étincelle. On intercale une colonne d'air de 12 à 15 centimètres de longueur dans le conducteur qui va à l'armature interne. La batterie est, dans la plupart des cas, suffisamment chargée par 10 et 12 étincelles. On doit se servir, pour l'animer, de huit grands éléments carrés de Bunsen. Après chaque décharge de la batterie, il est bon de faire communiquer les deux armatures, pendant quelques minutes, par une chaîne métallique, pour qu'elle perde à peu près complétement la charge qui est sur le verre. Avec cette précaution, si l'on fait marcher l'interruption à la main, en tirant deux étincelles par seconde, il suffit de donner à la batterie un nombre déterminé d'étincelles pour avoir toujours la même charge, et c'est ce qu'il faut obtenir dans la plupart de ces expériences.

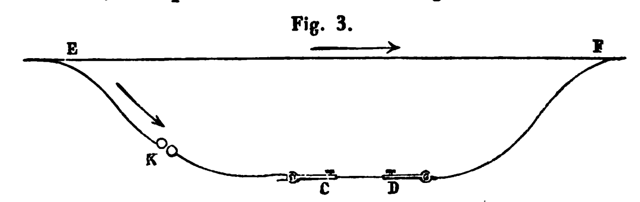
On peut aussi charger la batterie avec la machine de Holtz; mais il faut plus de temps, plus de précautions, et l'on arrive moins aisément à avoir une charge déterminée.

On sait que la moindre interruption dans les conducteurs arrête le courant de la pile. Je vais démontrer, au contraire, qu'une couche d'air de $\frac{1}{4}$ de millimètre n'entrave pas sensiblement le courant de la batterie (1). Il est très-facile de

(1) On trouvera, t. LXII des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 1063, année 1866, et t. LXIV, p. 276, année 1867, un résumé très-succinct de ces expériences.

constater ce premier fait, qui démontre une différence fondamentale dans la manière dont se comporte le courant de la batterie, comparé au courant de la pile.

Fig. 3.



Entre les deux pinces C et D d'un excitateur à pieds de verre, *fig.* 3, qui sert pour montrer les effets calorifiques et mécaniques de la décharge de la batterie, on étend un fil de fer de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre et de 8 centimètres de longueur. Un fil métallique est étendu de E en F entre deux supports isolants ; puis les points E et C, F et D sont unis par d'autres fils de métal. Le point F est mis en communication avec l'armature externe de la batterie ; c'est en établissant une communication entre le point E et l'armature interne, au moyen de l'excitateur à manche de verre, qu'on fera passer la décharge dans l'appareil.

Dans un premier essai, on fait passer une décharge suffisante pour fondre le fil, puis on coupe le conducteur au point K, en séparant les deux bouts par une distance de $\frac{1}{4}$ de millimètre. Si, avec cette nouvelle condition, on fait passer à travers l'appareil une décharge égale à la première, après avoir rétabli un fil d'essai (fil de fer de $\frac{1}{10}$ de millimètre) de 8 centimètres en CD, ce fil est fondu à peu près comme dans le premier cas.

Le courant peut suivre deux chemins : 1° le fil continu EF; 2° le conducteur ECDF interrompu par une couche d'air. L'expérience fait voir que cette lame d'air n'est pas un obstacle au passage du courant instantané qui en est très-peu diminué. On sait que, si l'on opérait avec le courant de la pile, l'interruption de la lame d'air ferait tout passer par la branche EF.

Pour répéter aisément l'expérience précédente, on peut terminer les deux bouts du fil coupé par deux boules métalliques. En opérant comparativement avec ces boules en contact ou séparées par une couche d'air ayant au plus $\frac{1}{4}$ de millimètre d'épaisseur, on voit le fil fondre presque aussi bien dans un cas que dans l'autre.

Si, au lieu de boules, on emploie des pointes, l'expérience réussit encore mieux, et l'on peut donner à la couche d'air que l'étincelle traverse une épaisseur un peu plus grande, sans changer bien notablement les effets de fusion.

C'est en essayant divers modèles de paratonnerres qui m'avaient été remis par l'Administration des lignes télégraphiques, pour en faire la comparaison, que j'ai eu l'occasion de constater ces effets. Ces paratonnerres sont tous formés par des pointes ou des lames métalliques séparées, soit par des lames d'air, soit par des lames isolantes de papier, de gutta-percha ou de mica. Pour déterminer leur résistance au courant de la batterie, j'essayai de les comparer à un fil métallique continu, et je fus très-surpris de voir les paratonnerres, malgré leur couche isolante, conduire presque aussi bien le courant instantané qu'un conducteur métallique continu.

Je tirai de là une conclusion pratique : c'est qu'il n'est pas tout à fait nécessaire d'avoir, dans un conducteur de paratonnerre, une continuité métallique complète. L'intercalation d'une légère couche d'oxyde entre deux métaux ne nuit pas ici, à beaucoup près, autant que quand il s'agit du courant voltaïque. Aussi, dans toutes les expériences qui vont suivre, on peut négliger sans grand inconvénient les légères couches d'oxyde métallique qui couvrent ordinairement la surface du conducteur.

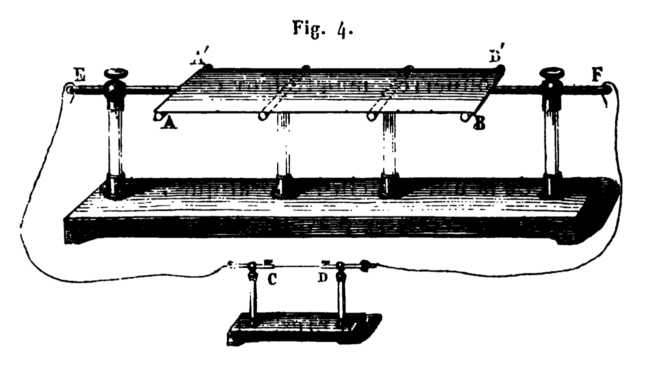
Voilà donc une première différence fondamentale dans le mode de propagation du courant de la pile et du courant de la batterie; mais il y en a beaucoup d'autres qui vont faire le sujet de ce premier Mémoire et d'un second que

j'espère publier prochainement. Je commencerai par la première expérience que j'ai faite, et qui a amené toutes les autres comme des conséquences nécessaires.

On sait que la surface des conducteurs n'entre pas dans l'expression de l'intensité du courant stable de la pile; cette surface peut varier sans que l'intensité du courant soit modifiée, pourvu que l'on ne touche pas à la longueur et à la section des conducteurs. Voici une expérience qui démontre qu'il n'en est plus de même pour le courant de la batterie.

Influence de la surface des conducteurs. Dans la disposition, *fig.* 4, on étend de AA' en BB' une lame d'étain de 2 mètres de longueur, et de 20 centimètres de largeur, bien isolée sur des lames de verre vernies à la gomme laque. Après avoir mis en CD un fil d'essai de 8 centimètres, on fait passer le courant de la batterie de telle manière que le fil s'échauffe à peine au rouge sombre.

Fig. 4.



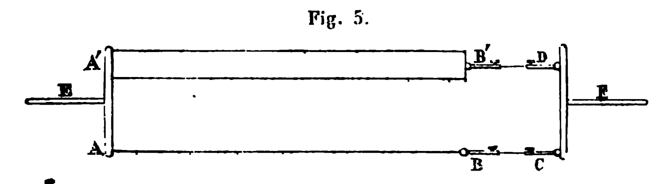
On recommence la même expérience, avec la même charge électrique, après avoir plié la lame d'étain en deux sur elle-même, de façon que, sans changer la section de la lame, on ait réduit la surface à moitié. Alors on voit le fil d'essai s'échauffer plus que dans le premier cas. Si l'on plie une deuxième et une troisième fois la lame d'étain, afin de réduire la surface de plus en plus, en essayant à chaque

modification une décharge de la batterie, le fil s'échauffe de plus en plus et finit par fondre, quand la surface est suffisamment réduite, ce qui indique que la lame d'étain dérive une portion de moins en moins grande du courant de la batterie, à mesure qu'on diminue sa surface.

La même expérience a été mise sous deux autres formes, que je crois bon de signaler; d'autant plus que l'une d'elle nous mettra sur la voie d'une explication de ces phénomènes.

Il est facile de trouver deux conducteurs tels que l'un conduise mieux le courant de la pile que celui de la batterie, et que l'autre conduise au contraire mieux le courant de la batterie que celui de la pile.

Fig. 5.



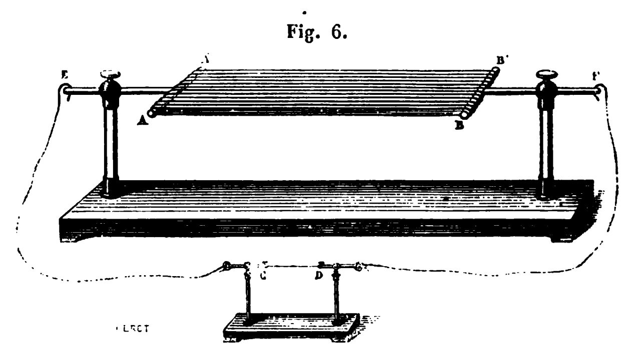
Un fil de cuivre de 3 mètres de longueur et de 3 millimètres et demi de diamètre, *fig.* 5, comparé à une lame de laiton de même longueur, de 11 centimètres de largeur et d'une épaisseur moyenne de $\frac{1}{5}$ de millimètre, montre une différence semblable très-marquée. On dispose ces conducteurs parallèlement l'un à l'autre à 1 mètre de distance AB et A'B'. On intercale deux fils de platine de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre et de même longueur B'D et BC, d'environ 4 à 5 centimètres de longueur; puis on fait passer le courant d'une pile capable d'élever les fils à la température rouge. On voit le fil BC s'échauffer plus que le fil B'D. Après cela on remplace les deux fils de platine par deux fils d'essai de même longueur, et l'on fait passer le courant de la batterie. On voit alors le fil B'D s'échauffer plus que le fil BC; c'était le contraire tout à l'heure pour le courant de la pile : ce qui semble mettre en

relief une conductibilité spéciale pour chaque conducteur.

On a dû, en premier lieu, employer des fils de platine moins résistants que les fils d'essai pour constater la différence des intensités dans le courant voltaïque, à cause de la grande résistance du fil de fer de $\frac{1}{10}$ de millimètre comparée à celle des conducteurs, qui eût empêché les différences de conductibilité de se manifester.

La troisième forme de l'expérience est la plus facile à disposer, *fig.* 6. Au lieu de lame d'étain, on étend de E en F, entre deux barreaux métalliques AA', BB', de 15 à 20 millimètres de diamètre et de 30 centimètres de longueur, un fil de métal de $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{3}$ de millimètre de diamètre, en l'enroulant comme sur une bobine. Il est bon d'isoler l'appareil sur des pieds de verre, quoique, en se servant de supports de bois, on ait à peu près le même résultat. Après avoir mis un fil d'essai de 8 centimètres en CD, on fait passer de E en F une décharge qui porte ce fil au rouge sombre ; puis on rapproche les fils AB, A'B' et on les lie ensemble au moyen d'un cordon de soie. En faisant alors passer une deuxième décharge dans la première, le fil d'essai fond dans toute sa longueur.

Fig. 6.



Le rapprochement des fils gêne évidemment le passage du courant de la batterie, et il semble résulter de là que les

courants instantanés qui marchent dans le même sens se retardent mutuellement. C'est ce que les expériences qui suivent démontrent de la manière la plus nette; mais, avant de les décrire, j'indiquerai des détails d'expérience indispensables à connaître quand on veut réussir dans ces démonstrations.

Les effets que j'ai décrits sont très-faciles à constater avec un fil de fer de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre et de 6 à 10 centimètres de longueur. L'emploi d'un fil plus fin, qui exige qu'on lui donne aussi plus de longueur, ne pourrait manifester de différence que si l'on comparait des fils de 40 à 50 mètres; ce qui augmenterait considérablement les difficultés d'installation, car il faut éviter le voisinage des corps conducteurs. C'est pour cette raison qu'il ne faut pas se servir comme fil d'essai de fils de fer qui auraient moins de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre; autrement on rencontrerait une difficulté semblable à celle dont il a été parlé dans la deuxième forme de l'expérience : la résistance des conducteurs employés serait négligeable devant la résistance du fil de fer d'un très-faible diamètre.

Dans la plupart des cas, il faut conduire le courant au fil d'essai par des fils EC, DF plus résistants que ceux qui sont soumis à l'expérience, afin que ces derniers AB, A'B' soient traversés par la plus grande partie de la décharge de la batterie; car sans cette précaution la majeure partie de la décharge échapperait à l'action des conducteurs dont on étudie les propriétés.

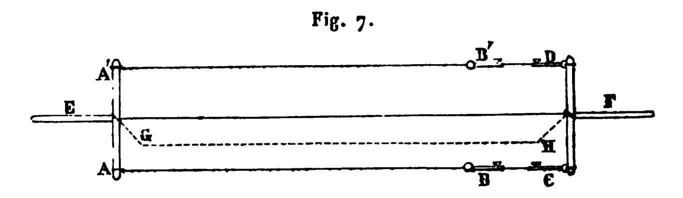
Lorsque le fil d'essai a reçu une première décharge électrique sans être fondu, il devient plus difficile à fondre par une seconde décharge; la différence est appréciable, sans être très-grande. Il faudra tenir compte de cet effet dans les comparaisons qui seront faites plus tard.

Il est essentiel aussi de ne pas tendre les fils d'essai et d'éviter avec soin ceux qui auraient été pliés brusquement en un point; la fusion se ferait trop facilement par ce même

point. Il faut aussi éviter de se servir de fils atteints par la rouille.

A une température inférieure à celle du rouge sombre, le fil bleuit par l'effet du recuit. A une température supérieure au rouge sombre et inférieure à celle de la fusion, le fil prend la forme d'une ligne sinueuse, comme il arrive pour les cordons de sonnette qui ont été fortement chauffés par la foudre. Tous ces indices fournissent des points de repère qui ne sont pas sans importance.

Fig. 7.



Courants parallèles marchant dans le même sens. Pour démontrer que les courants instantanés qui se propagent dans le même sens se retardent mutuellement, on dispose trois fils métalliques de 2 à 3 mètres de longueur parallèlement entre eux sur une table, *fig.* 7, en les séparant par un intervalle de $\frac{1}{2}$ mètre. Le fil du milieu EF est mobile et peut facilement être rapproché de chacun des deux autres. Ces derniers conduisent le courant à deux excitateurs B'D, BC, qui contiennent chacun un fil d'essai de 8 centimètres. Les trois fils sont réunis à leurs deux bouts par deux tringles métalliques d'un diamètre beaucoup plus fort que celui des fils. Enfin on fait communiquer le point F par un large ruban de clinquant avec l'armature externe de la batterie. Ce dernier conducteur doit passer au-dessous de la table, à 1 mètre au moins des autres ; il doit être également distant de AB et A'B' dans le plan vertical qui contient le fil EF.

Si l'on fait passer le courant de la batterie lorsque la symétrie de tous ces conducteurs par rapport au plan

médian est complète, les deux fils d'essai s'échauffent également et leur température est le rouge sombre, en supposant la batterie convenablement chargée. Pour démontrer la proposition énoncée, on n'a qu'à rapprocher le fil EF de AB et faire passer une décharge égale à la première. Le fil d'essai BC n'atteint pas alors le rouge sombre, et le fil B'D entre complétement en fusion. L'expérience réussit également bien si l'on prend un fil EGHF plus long que EF, que l'on met dans un premier essai tout entier dans le plan médian, puis qu'on rapproche de AB sans toucher aux points d'attache sur les tringles extrêmes, afin de n'introduire d'autre différence que le rapprochement des deux fils. On peut donc énoncer la proposition suivante :

1° Deux courants instantanés qui marchent dans le même sens retardent mutuellement leur propagation.

Courants parallèles marchant en sens contraire. Une proposition correspondante pour les courants de sens contraire qui accélèrent mutuellement leur marche se démontre aussi facilement que la première : on n'a qu'à supprimer le conducteur du milieu EF dans l'expérience précédente. Tant que les conducteurs AB, A'B' sont également distants de celui qui établit la communication du point F avec l'armature extérieure, la décharge de la batterie échauffe également les deux fils d'essai ; mais, si l'on approche ce conducteur de l'un de ces fils, on voit le fil d'essai correspondant fondre, quand l'autre reste intact. On peut donc énoncer cette deuxième proposition :

2° Deux courants instantanés qui marchent en sens contraire accélèrent mutuellement leur propagation.

L'influence de la surface démontrée par les premières expériences s'explique maintenant très-facilement. Un conducteur cylindrique quelconque, tel qu'un fil de métal, peut être considéré comme constitué par un nombre infini de fils infiniment minces. Si l'on prend ce cylindre et que, sans changer sa longueur, on le passe au laminoir, de façon

à le transformer en une lame mince, on éloigne les uns des autres les conducteurs élémentaires, et d'après la première proposition on facilite la propagation, en la rendant plus rapide.

On pourrait déduire de là une application pratique. Il résulte de ce qui vient d'être dit que, à section égale, le conducteur transmet mieux la décharge foudroyante quand il a la forme d'une lame au lieu d'être un cylindre. Il y aurait donc avantage à employer pour conducteurs de paratonnerres des lames métalliques, au lieu de fils ou de câbles cylindriques. Mais ici l'on doit tenir compte de la solidité des conducteurs, qui pourrait n'être pas suffisante sous la forme de lames de 1 millimètre d'épaisseur. Les Anglais ont employé dans quelques cas des lames de métal clouées sur les mâts des vaisseaux pour servir de conducteurs aux paratonnerres. L'expérience a montré que ces lames protégeaient très-bien les bâtiments. Il est peu probable que ces essais aient été guidés par des données théoriques.

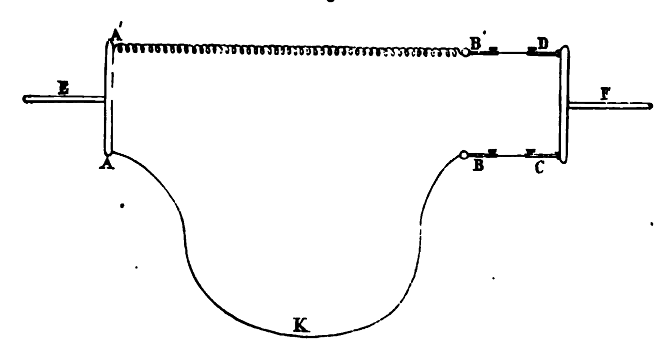
D'après ce qui précède, la configuration des conducteurs doit avoir une influence bien marquée sur le courant de la batterie, suivant qu'ils sont rectilignes, enroulés en hélice ou disposés suivant d'autres formes géométriques.

L'enroulement en hélice retarde généralement le courant. Pour le démontrer, j'ai pris, *fig.* 8, des fils de cuivre de 1 millimètre de diamètre, couverts d'une couche de gutta-percha de 1^{mm},5 à 2 millimètres d'épaisseur; leur longueur, qui était de 12 mètres, peut à la rigueur être réduite à 2 ou 3 mètres, sans que les effets cessent de se manifester.

On met de A en B un fil AKB de 12 mètres de long, formant un grand circuit bien isolé; puis on enroule sur un tube de verre de 3 à 4 centimètres de diamètre un fil identique A'B', pris dans le même rouleau, et l'on tend en BC, en B'D, deux fils d'essai de 8 ou 10 centimètres. Le passage du courant de la batterie fait fondre le fil BC, tandis

que B'D s'échauffe à peine au rouge sombre. La disposition en hélice constitue donc un obstacle au passage du courant. On n'a pas à se demander si l'étincelle éclate entre deux parties voisines de l'hélice, car cet accident tendrait à produire l'effet contraire de celui qu'on observe. D'ailleurs j'ai fait passer souvent la décharge de la batterie dans des hélices semblables, dont les différentes parties étaient bien serrées les unes contre les autres ; l'expérience faite dans l'obscurité n'a laissé apercevoir aucune étincelle. La double couche de gutta-percha qui sépare les parties voisines est suffisante dès qu'elle atteint 2 millimètres. Il faudrait sans doute des décharges beaucoup plus fortes pour qu'on vît éclater accidentellement des étincelles.

Fig. 8.



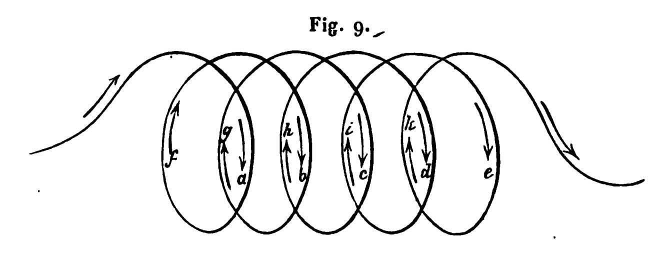
Si, au lieu de donner à l'hélice un diamètre de 3 ou 4 centimètres, on enroule le fil sur un tube de verre de 1 à 2 centimètres, on voit la résistance au passage du courant instantané diminuer et devenir égale et même inférieure à celle du grand circuit, quand le diamètre de l'hélice est assez petit. Enfin, si l'on tire sur les deux bouts de cette hélice, de manière à l'allonger, elle offre moins de résistance que le grand circuit. En l'allongeant graduellement, on trouve une résistance minima au passage du courant instantané, pour retomber ensuite sur une résistance

voisine de celle du grand circuit à mesure que le fil s'approche plus de sa forme primitive, en redevenant rectiligne ou plutôt un grand cercle, tel que AKB.

La présence de ce minimum de résistance s'expliquera plus aisément après les deux expériences qui suivent.

La résistance du fil de 12 mètres semble diminuée, quand on le plie en deux sur lui-même, par le milieu, de sorte que, dans les deux moitiés de 6 mètres, les courants marchent en sens contraire. Le fil ainsi disposé, comparé au circuit AKA', donne une résistance beaucoup plus petite. La résistance est encore diminuée si l'on contourne le fil en forme de sinusoïde. Tout cela se déduit des principes énoncés : dans ce dernier cas, les courants marchent en sens contraire dans les parties voisines, qui s'influencent le plus à cause de leur proximité.

Fig. 9.



Les phénomènes observés avec l'hélice qu'on allonge s'expliquent facilement. Dans les parties voisines *a*, *b*, *c*, *d*, *fig.* 9, les courants vont dans le même sens; ils vont en sens contraire dans les points situés aux extrémités d'un même diamètre *a* et *f*, *b* et *g*, etc. Les actions inductrices qui s'exercent entre *a* et *f*, entre *b* et *g*, etc., sont accélératrices; celles qui s'exercent entre *a* et *b*, *b* et *c*, *f* et *g*, *g* et *h*, etc., sont retardatrices. Il est clair que les dernières prédominent, quand le diamètre de l'hélice est grand et que les premières tendent à dominer quand on diminue le diamètre de l'hélice : de là les différences qu'on observe avec des hélices de divers diamètres. Quand on allonge l'hélice,

les parties où le courant va dans le même sens s'éloignent, les autres se rapprochent, d'où il suit une diminution dans la résistance. Le calcul pourrait évidemment dire, dans des cas bien définis, quelle est la longueur de l'hélice qui donnera la résistance minima.

En résumé, les effets dus à l'augmentation de surface doivent être attribués aux actions inductrices des différentes parties des conducteurs; la théorie mathématique de la propagation du courant ne pourra être établie qu'autant qu'on fera entrer dans les équations des termes qui représentent les réactions inductrices que les éléments de courant exercent les uns sur les autres.

J'ai dû rechercher s'il est possible d'observer des phénomènes de ce genre pour le courant de la pile. Quelques essais faits sur une bobine à deux fils égaux enroulés ensemble ont donné des effets analogues avec le courant discontinu. Ces expériences feront ultérieurement l'objet d'un Mémoire; mais auparavant j'examinerai l'influence de la nature du métal conducteur sur la propagation du courant instantané. Je décrirai des phénomènes qui semblent contredire les lois connues et dans l'explication desquels l'induction pourra encore jouer un grand rôle.

RÉPONSE A LA SECONDE NOTE DE M. FAVRE SUR LE CALORIMÈTRE A MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

C'est avec un vif regret que je me vois forcé de repousser les nouvelles attaques de M. Favre. Après m'avoir mis en demeure de justifier les reproches que j'avais cru devoir faire à son instrument, M. Favre s'abstient de répondre aux critiques précises et très-modérées que j'ai faites des données contenues dans sa première Note. Au

lieu de les réfuter, il introduit une nouvelle controverse, fondée sur des réclamations personnelles qui n'ont aucun fondement. La position scientifique de M. Favre ne me permet pas de garder le silence.

J'ai rendu pleine justice aux recherches de MM. Favre et Silbermann sur les chaleurs de combustion (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 341, 331, etc.); il est facile aux lecteurs des *Annales* de s'en assurer (1).

J'ai cité très-expressément leurs noms, leurs nombres et l'unique loi générale qu'ils aient formulée : je veux dire la relation entre les chaleurs de combustion des corps homologues; mais il n'existe dans leur travail aucune trace des idées fondamentales que j'ai développées et que M. Favre prétend revendiquer maintenant.

Il y a ici, dans la Note de M. Favre, une confusion singulière : les *chaleurs de combustion* des composés organiques et leurs *chaleurs de formation* sont choses très-différentes. J'ai montré le premier qu'il est facile de passer des unes aux autres par le calcul; mais ce calcul n'avait point été fait, ni même indiqué en principe, explicitement ou implicitement, soit par M. Favre, soit par personne, avant mes propres travaux.

Un exemple montrera clairement le point en litige. MM. Favre et Silbermann indiquent qu'un gramme d'acide formique, brûlé par un excès d'oxygène, dégage 2091 calories; ils enregistrent le nombre donné par leur expérience sans aucune réflexion théorique ni conséquence particulière. Or voici ce que j'en ai tiré : ayant réussi à former

---

(1) Je rappellerai de nouveau que l'énoncé général de mes idées a été rédigé par moi-même et publié dans les tomes VI et XVIII de la 4e série des *Annales*. La *Revue des Cours scientifiques*, à laquelle M. Favre persiste à s'en référer, renferme seulement un premier essai, écrit au fur et à mesure de mes leçons par un de mes élèves, afin d'en indiquer la date et le programme; mais, je tiens à le répéter, je ne saurais l'accepter comme base d'une discussion approfondie.

l'acide formique par l'union de l'eau et de l'oxyde de carbone, j'ai cherché la quantité de chaleur mise en jeu dans cette combinaison; j'ai prouvé qu'on peut la calculer au moyen des chaleurs de combustion de l'acide formique et de l'oxyde de carbone. En effet, étant donné un système initial, formé d'eau, d'oxygène et d'oxyde de carbone, et un système final, formé d'eau et d'acide carbonique, on peut passer de l'un à l'autre en suivant deux marches différentes.

Système initial :

$$C^2O^2 + O^2 + H^2O^2.$$

Première marche.

Oxyde de carbone + oxygène = acide carbonique.

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4 \text{ dégage } + 69000.$$

Deuxième marche.

Oxyde de carbone + eau = acide formique.

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4 \text{ dégage } x.$$

Acide formique + oxygène = acide carbonique + eau.

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 \text{ dégage } + 96000.$$

Système final :

$$C^2O^4 + H^2O^2.$$

La chaleur totale dégagée dans les deux cas est nécessairement la même. Donc

$$96000 + x = 69000,$$
$$x = -27000.$$

C'est la quantité de chaleur absorbée lorsque l'oxyde de carbone s'unit aux éléments de l'eau. J'ai déduit de là diverses conséquences sur la production de l'acide formique, conséquences que je ne rappellerai point. Si MM. Favre et

Silbermann avaient indiqué ce calcul et ces conséquences, j'aurais eu le devoir et le soin de les citer expressément; mais on n'en trouve aucune trace dans leur publication; rien n'autorise donc M. Favre à affirmer qu'ils ont été « nécessairement conduits aux mêmes idées par l'interprétation des données » de leur expérience.

Bref, les chaleurs de formation des alcools, des acides, des éthers ne sont pas plus exprimées dans le Mémoire de MM. Favre et Silbermann que la théorie de la marche d'une planète n'est exprimée dans les registres d'observations qui servent à la calculer.

Les conséquences nouvelles auxquelles je suis parvenu sont, comme on peut le voir par l'exemple précédent, la suite logique de mes travaux sur la synthèse; elles n'auraient pu être formulées par personne en 1852, date du Mémoire de MM. Favre et Silbermann, parce que, à cette date, les séries de réactions qui permettent de réaliser la formation des composés organiques demeuraient inconnues.

C'est également en poursuivant l'étude des conditions générales qui président à la formation des composés organiques que j'ai été conduit à examiner les conditions thermiques de la production des corps engendrés par les doubles décompositions, réactions qui jouent un si grand rôle en Chimie organique (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 15); de cet examen résultent diverses idées nouvelles sur les *réactions endothermiques* et les *réactions exothermiques*.

Ici encore, ces idées qu'il réclame, M. Favre en a-t-il pris, même actuellement, une connaissance exacte? Il prétend, en effet (p. 266 de sa Note), et c'est là la base de sa discussion, que j'aurais distingué « deux classes de corps, les corps endothermes et les corps exothermes. » Or ces mots ne figurent nulle part dans mes publications : ils ont été imaginés par M. Favre et attestent sa méprise : il a attribué aux corps

eux-mêmes ce que j'avais dit du mécanisme de leur formation.

L'existence de certains composés qui se détruisent avec dégagement de chaleur, tels que l'eau oxygénée, le chlorure d'azote, les oxydes du chlore, etc., était connue bien avant les travaux de M. Favre, comme avant les miens; elle avait été expliquée par Berzélius et par les chimistes contemporains, en supposant que les corps simples peuvent entrer dans leurs combinaisons sous des états *allotropiques* spéciaux, tantôt identiques, tantôt dissemblables avec ceux qu'ils manifestent à l'état de liberté. M. Favre a adopté cette idée, et il a eu le mérite de fournir les premières mesures de la chaleur dégagée dans la destruction de cet ordre de composés. Je m'empresse de reconnaître ce mérite, tout en faisant mes réserves sur l'exactitude des mesures. Mais le problème général que j'ai surtout étudié, soit à l'aide des nombres de M. Favre, que je n'ai pas négligé de citer, soit à l'aide d'expériences et de déterminations nouvelles (acide formique, soufre insoluble, série du cyanogène, etc.), n'est pas le même; car il consiste à chercher l'origine de la chaleur dégagée au moment des décompositions exothermiques dans un état antérieur du système générateur, je veux dire dans les réactions qui ont donné naissance aux corps décomposables avec production de chaleur; or ce problème théorique n'a jamais été traité par M. Favre. En d'autres termes, j'explique la chaleur dégagée par le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments dans le corps composé, plutôt que par une constitution spéciale assignée à quelqu'un de ces éléments individuellement.

M. Favre, enfin, s'attribue dans sa Note le mérite d'avoir établi les principes de la théorie thermodynamique des mélanges explosifs. Je ne puis partager son opinion, étant d'ailleurs désintéressé dans la question. L'effet des mélanges explosifs est dû à la fois au dégagement des gaz

et à la chaleur produite : Lavoisier le savait ([1]), et il a même exposé sur la combustion du soufre et du charbon par l'oxygène du salpêtre des expériences calorimétriques et des considérations semblables à celles que nous pourrions présenter aujourd'hui. Gay-Lussac formulait dans ses Cours, en 1828 ([2]), la théorie des effets de la poudre dans des termes identiques à ceux que nous employons, sans prétendre d'ailleurs l'avoir inventée. Or M. Favre n'a pas ajouté un mot à cette théorie dans le seul Mémoire où il se soit occupé des mélanges explosifs (*Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIV, p. 338). Ce qu'il a pu joindre à nos connaissances à cet égard n'est pas une théorie, mais certaines mesures, parmi lesquelles celles qui concernent les composés oxygénés de l'azote sont maintenant contestées comme absolument inexactes ([3]).

Ici, comme dans les cas précédents, M. Favre revendique à tort, d'après la simple analogie des sujets, des idées générales qu'il n'a pas eues, ou qu'il semble parfois ne pas connaître bien exactement.

Mais je m'arrête, ne voulant pas prolonger cette discussion. Les pièces du procès, c'est-à-dire les Mémoires originaux, ont été publiées dans le présent Recueil ; elles sont aux mains de tout le monde. Je crois devoir laisser au public compétent le soin de faire à chacun sa part légitime dans le développement de la science.

Je laisse également au public compétent le soin de juger si M. Favre a établi l'exactitude de son calorimètre à mercure, objet premier de notre controverse. Les résultats

---

([1]) *OEuvres de Lavoisier*, t. I, p. 366 et 367, 1864 ; t. II, p. 325 et 326, etc.

([2]) *Cours de Chimie*, par Gay-Lussac, 12e leçon, p. 23 ; 1828.

([3]) Ce sont ces nombres, sur lesquels il n'avait élevé aucun doute, que M. Favre me reproche d'avoir employés dans quelques calculs : j'ai pris soin de les supprimer complétement dans la seconde édition de mon ouvrage *Sur la force de la poudre et des matières explosives*. (Chez Gauthier-Villars, 1872.)

fournis par cet instrument sous sa forme ancienne sont pour la plupart peu corrects, quelques-uns même tout à fait faux : l'auteur le reconnaît aujourd'hui, laissant à ceux qui se sont appuyés sur ses déterminations le regret d'avoir eu confiance dans des données qu'il avait présentées sans aucune réserve. Sous la nouvelle forme, adoptée par M. Favre dans ces dernières années, le calorimètre à mercure est-il devenu plus exact? La discussion précise et détaillée que j'ai tirée des expériences mêmes de l'auteur (p. 531 du volume précédent), et à laquelle il n'a rien répondu, autorise à en douter.

MÉMOIRE SUR L'ANALYSE DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR LES COMPOSÉS D'URANIUM PHOSPHORESCENTS;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

(Lu à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 5 août 1872.)

Un grand nombre de composés d'uranium jouissent de la propriété de présenter des effets de persistance d'impressions lumineuses, c'est-à-dire des phénomènes de phosphorescence d'une grande vivacité. L'analyse par réfraction de la lumière émise, comme je l'ai déjà indiqué ([1]), montre que ces substances offrent en général des bandes brillantes et obscures, disposées par groupes qui se reproduisent avec la même apparence, pour chaque substance, dans une certaine étendue du spectre lumineux.

Pour observer ce phénomène, on peut opérer de deux manières différentes : d'abord au moyen d'un phosphoroscope dont les disques mobiles, à quatre ouvertures, peuvent recevoir une vitesse de rotation de 300 tours par seconde ([2]).

([1]) ED. BECQUEREL, *La Lumière, ses causes et ses effets*, t. I, p. 378. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 101; 1859.

([2]) *La Lumière*, t. I, p. 334.

Le fragment du corps sur lequel on veut agir est alors placé au milieu de cet appareil et reçoit la lumière solaire réfléchie par un héliostat et concentrée avec une lentille. Si la substance n'est pas cristallisée ni obtenue en lamelles cristallines, on la réduit en poussière et l'on en fait adhérer une très-légère couche sur une lame de mica, soit avec de l'eau, soit avec un peu de gomme arabique; le mica n'ayant pas d'action appréciable, l'effet observé se rapporte à la matière déposée. On peut également placer les matières pulvérulentes entre deux petites lames de mica distantes de $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$ de millimètre environ et formant une petite cuve ouverte à sa partie supérieure. La lumière agit alors sur tous les points de la masse qu'elle traverse, et l'observateur peut analyser, avec un spectroscope, la lumière émise par le corps en vertu de son action propre et en l'absence de la lumière incidente; il détermine, par rapport au micromètre lumineux de cet appareil, les positions des bandes lumineuses et obscures du spectre de la matière phosphorescente.

Cette méthode est très-bonne quand la durée de persistance de la phosphorescence est supérieure à celle du passage d'un intervalle vide à un intervalle plein du disque mobile du phosphoroscope; elle convient à la plupart des sels d'uranium. Cependant un certain nombre de composés, comme l'acétate [1] et l'arséniate, exigent une très-grande vitesse de rotation des disques pour donner une lumière assez vive, et ont une persistance de moindre durée que les chlorures, sulfates, azotates, etc.; alors on peut avoir recours à la méthode suivante :

Puisque les bandes lumineuses données par les composés

---

[1] L'acétate double d'urane et de soude est, au contraire, très-lumineux dans le phosphoroscope pour une vitesse moyenne de rotation des disques, et se présente dans des conditions analogues aux sulfates, chlorures, etc.

dont il est question sont, en général, situées dans l'orangé, le jaune et le vert, c'est-à-dire correspondent à l'intervalle compris entre les raies B et F du spectre solaire, et que les rayons qui agissent sur ces corps sont plus réfrangibles que F et se trouvent dans le bleu, le violet et l'ultra-violet, il est facile d'avoir un écran qui ne laisse passer que ces derniers rayons, lesquels donnent aux composés d'uranium la propriété d'émettre les rayons moins réfrangibles dont on étudie la composition. Une dissolution de nitrate de cuivre ou de sulfate de cuivre ammoniacal est dans ce cas; en recevant un faisceau de rayons solaires sur un écran de verre à faces parallèles contenant cette dissolution, puis en concentrant à l'aide d'une lentille les rayons transmis, on éclaire vivement les corps et on peut analyser la lumière émise comme dans la première méthode, car ils deviennent lumineux comme s'ils se trouvaient dans le phosphoroscope.

D'autres matières colorantes violettes peuvent donner une partie plus réfrangible du spectre que l'espace qui commence à la raie F; on peut citer notamment le permanganate de potasse. Mais comme la dissolution de ce sel laisse passer les deux parties extrêmes du spectre, le rouge et le violet, et qu'un écran de sel de cuivre, ou de sulfate ou de nitrate de cuivre ammoniacal, absorbe toute la partie rouge, on place sur la route du faisceau lumineux les deux écrans à la suite l'un de l'autre, et toute la partie du spectre depuis A jusque près de G est enlevée; les rayons actifs concentrés au foyer d'une lentille ne contiennent plus alors que les rayons situés au delà. Une fois les corps éclairés à l'aide de ces rayons, on peut les étudier au spectroscope, vus par réflexion ou diffusion, ou par transparence. S'il s'agissait d'autres substances phosphorescentes, les parties actives du spectre pourraient avoir diverses réfrangibilités, et le mode d'opérer devrait être alors différent.

Les composés d'uranium qui offrent une certaine durée

de phosphorescence donnent les mêmes effets d'après les deux modes d'observation, et les lignes et bandes lumineuses sont situées aux mêmes places. J'ai insisté il y a plusieurs années sur ce fait ([1]), pour prouver que les effets que l'on avait désignés sous le nom d'effets de fluorescence n'étaient autres que des effets de phosphorescence; il n'y a pas de différence dans les résultats présentés par les deux modes d'observation, si ce n'est que le premier donne des effets postérieurement à l'action lumineuse et ne s'applique qu'aux corps qui offrent une certaine durée de phosphorescence, tandis que le second donne lieu à l'émission lumineuse pendant l'action des rayons actifs; il peut même rendre phosphorescents des corps dont la durée de phosphorescence est très-petite, et qui ne seraient pas vus dans les phosphoroscopes dont j'ai fait usage.

J'avais déjà reconnu antérieurement ([2]) que le spectre émis par l'azotate d'urane placé dans les conditions précédentes était formé de sept bandes brillantes à bords un peu diffus, séparées par des parties obscures, et cela entre C et F, et qu'au delà de F il y avait l'apparence d'une autre trace lumineuse plus faible; j'avais vu également que d'autres composés d'uranium, le sulfate et le fluorure double de potassium et d'uranium donnaient une composition analogue, mais que les bandes lumineuses n'étaient pas situées aux mêmes places; tantôt ces bandes étaient plus rejetées vers le violet, tantôt vers le rouge. Il était donc nécessaire d'étudier ce phénomène avec un certain nombre de composés d'uranium bien définis, et, en même temps, de fixer exactement les positions des bandes brillantes ou obscures données par chaque substance.

Je me suis servi pour cela d'un spectroscope à vision directe, assez dispersif pour que la raie D du spectre solaire

---

([1]) *La Lumière*, t. I, p. 320.
([2]) *La Lumière*, t. I, p. 378.

parût bien dédoublée, et que l'intervalle compris entre C et F fût de plus de 100 divisions du micromètre de l'appareil. L'ouverture rectiligne était telle que les lignes du spectre solaire étaient appréciables, mais en même temps elle était suffisante pour que l'intensité lumineuse permît d'étudier la composition de la lumière phosphorescente; on faisait varier cette ouverture de zéro à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{8}$ de millimètre suivant les cas. La ligne C, dans ces expériences, était au n° 3 de l'échelle, le milieu des lignes D à la 31, le milieu de la raie verte E entre 70 et 71, et la raie F à la 108e division. J'ai déterminé alors à l'avance les positions d'un certain nombre de raies noires du spectre solaire, et j'ai donné aux régions dont il s'agit les longueurs d'onde qui se déduisent du travail de M. Angström, et qui sont relatives au mouvement ondulatoire de la lumière dans l'air. Au moyen des longueurs d'onde qui se rapportent à ces raies, on peut tracer la courbe qui donne les longueurs d'onde relatives aux différentes divisions intermédiaires du micromètre et, par conséquent, à des points déterminés des bandes lumineuses ou obscures des composés à base d'uranium.

On pourrait avec un spectroscope plus dispersif distinguer un plus grand nombre de divisions dans les bandes obscures ou brillantes, surtout dans les parties très-lumineuses de certains sels; mais l'analyse faite ici avec le spectroscope précédent est très-suffisante.

L'état solide est en général celui qui est le plus favorable aux phénomènes de phosphorescence d'une certaine durée; cependant un grand nombre de dissolutions, principalement de matières organiques, donnent également des effets lumineux, mais la durée de persistance des impressions lumineuses est beaucoup plus courte qu'avec les corps solides, car les phosphoroscopes que j'ai employés, et qui permettent d'étudier la lumière émise par la plupart des solides actifs, n'ont pas encore accusé les effets de lumière qu'elles donnent; il faut alors étudier ces dissolu-

tions pendant l'action lumineuse elle-même, et, dans le cas actuel, pendant l'action des rayons violets et ultra-violets par la seconde méthode qui vient d'être indiquée.

Certaines dissolutions de sel d'urane donnent dans les rayons violets une émission lumineuse moins vive que les cristaux des mêmes sels; les bandes lumineuses et obscures qui composent leurs images spectrales sont confuses, et, pour plusieurs, paraissent correspondre aux bandes données par les sels solides; le sulfate simple d'urane et le sulfate double de potasse et d'urane sont dans ce cas. D'autres, comme la dissolution de chlorure et celle de nitrate, bien qu'assez lumineuses, donnent des images à peu près continues.

Pour faire ces observations, on a mis les dissolutions à étudier dans un petit écran dont les faces planes, éloignées de 1 centimètre, étaient en quartz, et la lumière émise a été analysée latéralement, en avant ou au delà des points frappés par la lumière violette concentrée à l'aide d'une lentille. Le défaut d'intensité et de netteté des images que donnent les dissolutions m'ont engagé à m'occuper plus particulièrement des combinaisons à l'état solide.

Les échantillons de sels de protoxyde d'uranium que j'ai pu avoir à ma disposition sont le protochlorure anhydre et le sulfate de protoxyde vert hydraté, en petits cristaux, que je dois à l'obligeance de notre confrère M. Peligot. Ces deux composés se sont montrés à peu près inactifs; en outre, un échantillon de protosulfate, anciennement préparé, n'a présenté qu'une image spectrale peu intense, dont les bandes lumineuses correspondaient presque exactement à celles du sulfate jaune de sesquioxyde, ce qui indique un mélange de cette dernière substance avec le protosulfate.

J'ai pu étudier au contraire un grand nombre de composés solides à base de sesquioxyde d'uranium U^2O^3; parmi eux l'on en trouve qui n'offrent que peu ou point d'effets lu-

mineux, comme l'oxyde hydraté, ainsi que les uranates de potasse et d'ammoniaque à l'état de précipités amorphes. D'autres donnent dans les rayons ultra-violets une action très-faible et insuffisante pour que l'analyse spectrale puisse se faire : tel est le sulfite double de soude et d'urane, ainsi que le carbonate double de potasse et d'urane ; il est à remarquer que le carbonate double d'ammoniaque et d'urane donne une émission lumineuse assez vive, qui sera indiquée plus loin.

Le tartrate d'urane et le tartrate double, ou émétique d'urane, donnent aussi des effets lumineux très-faibles avec apparences de bandes lumineuses, mais très-peu nettes ; du reste, le tartrate s'altère promptement sous l'action lumineuse et noircit. Mais un certain nombre de sels et de doubles sels d'urane à l'état de cristaux ou de dépôts amorphes donnent une image lumineuse par phosphorescence, qui est nettement observable et qui dépend, comme on va le voir plus loin, de l'acide qui entre dans leur composition.

En général, ces substances présentent sept bandes lumineuses ou sept groupes de bandes lumineuses et obscures, séparées par des intervalles obscurs, quand les corps sont très-phosphorescents et la lumière active très-vive ; le premier groupe est cependant toujours assez faible en intensité, ainsi que le dernier ou le plus réfrangible situé près de F. Si la lumière active est moins vive, le premier et même le deuxième peuvent être trop faibles pour être distingués dans le spectroscope. Ces groupes ou ces espaces obscurs ne sont pas aux mêmes places dans le spectre avec les différents composés ; en outre, chacun de ces groupes est quelquefois formé par une large bande lumineuse dont les bords ne sont pas nettement terminés, comme avec le nitrate et le sulfate simple ; quelquefois, chaque bande présente un décroissement moins rapide d'intensité du côté le moins réfrangible, comme avec l'acétate et le phosphate ;

enfin chaque groupe peut se composer de plusieurs bandes lumineuses et de raies noires plus ou moins bien définies.

Quand on a saturé à chaud de l'acide azotique ordinaire au moyen de l'oxyde jaune d'urane, il s'est précipité par refroidissement dans la dissolution, et avant la cristallisation de l'azotate, une matière jaune orangée formée par une agglomération de petits grains cristallins présentant à l'analyse spectrale une image lumineuse continue, depuis C jusqu'à F, sans apparences de bandes obscures. Cette matière a donné à l'analyse chimique, en outre de l'oxyde d'urane, de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque, provenant probablement de ce que l'oxyde ainsi que l'acide azotique ayant servi à ces préparations n'étaient pas purs. Ce serait donc un sous-sulfate ammoniacal d'urane avec une certaine proportion d'eau ([1]).

Dans la préparation des sulfates doubles, on a eu accidentellement des dépôts analogues. Je n'ai pas vérifié s'ils ont même composition, mais cela est probable, car ils présentent tous la même propriété optique de donner, par phosphorescence, une image spectrale continue pouvant occuper la partie la moins réfrangible du spectre, propriété qui n'appartient pas, ainsi qu'on l'a vu, aux autres combinaisons solides d'urane.

La lumière émise par les composés d'uranium, comme on l'a dit, est presque entièrement formée de rayons orangés, jaunes et verts; d'un autre côté, les rayons actifs étant en grande partie plus réfrangibles que la raie F, quand on opère à l'aide des rayons bleus et violets obtenus par la seconde méthode indiquée plus haut, on profite de la plus

---

([1]) Deux analyses ont donné en équivalents :

U^2O^3	4
SO^3	2
AzH^3	1

avec environ 20 pour 100 d'eau.

forte partie de l'action que peuvent exercer les rayons solaires.

Je rappellerai aussi que dans ces phénomènes la réfrangibilité des rayons émis est au plus égale et en général plus faible que celle des rayons actifs ([1]). Un des moyens les plus simples pour le prouver consiste à placer dans un phosphoroscope un petit fragment d'une matière très-phosphorescente et à l'impressionner successivement par les différentes parties bien limitées d'un spectre solaire épuré; on voit alors, en analysant la lumière émise par le corps au moyen d'un spectroscope, que l'image donnée par la lumière émise se limite du côté le plus réfrangible à la partie du spectre actif qui illumine le corps, et que cette image s'allonge à mesure que les rayons plus réfrangibles viennent exercer leur action.

M. Lommel ([2]) a signalé un fait qui serait contraire à cette règle; d'après cet auteur, une dissolution alcoolique de rose de naphtaline, qui donne par phosphorescence une vive lumière orangée et jaune, s'étendant dans le spectre depuis la raie C du rouge jusqu'au delà de D dans le vert (à $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de la distance DE), présenterait cet effet, qu'en l'illuminant avec la flamme sodée du gaz d'éclairage mélangé d'air, ou avec la lumière solaire tamisée par un verre rouge coloré par le protoxyde de cuivre, la lumière émise en vertu de l'action propre de la substance comprendrait des rayons un peu plus réfrangibles que ceux des lumières actives.

Mais si la flamme sodée du bec de gaz contient en majeure partie les rayons jaunes connus correspondant à la double raie D, on sait qu'il y a en même temps d'autres rayons plus et moins réfrangibles, bien que de beaucoup moindre intensité et qui sont également actifs. D'un autre côté, j'ai

---

([1]) *La Lumière*, t. I, p. 320, 365, etc.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 283; 1872. — *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 26.

opéré à l'aide de la lumière tamisée par un verre rouge et concentrée au moyen d'une lentille, de façon à éclairer vivement dans une chambre noire un tube contenant la dissolution de rose de naphtaline; en me plaçant de côté et en étudiant la lumière diffusée, je n'ai observé au spectroscope que la même étendue lumineuse donnée par une substance inactive substituée à la dissolution, et je n'ai vu aucune trace de lumière plus réfrangible que la lumière incidente, ce qui n'aurait pas dû avoir lieu; car, en même temps que l'on recevait la lumière incidente, on avait également les rayons émis en vertu de l'action propre de la dissolution, à moins que l'intensité de ces derniers ne fût trop faible par rapport à celle des rayons incidents.

Ce procédé, du reste, analogue à celui que j'ai employé pour les composés d'uranium, et qui, pour ces derniers corps, comme je l'ai expliqué, donne de bons résultats, ne saurait être appliqué dans tous les cas. Dans les circonstances actuelles, il faudrait opérer en éliminant complétement la lumière incidente, ce que la disposition des appareils ne m'a pas permis de faire quant à présent. Il serait donc nécessaire que les expériences sur la dissolution alcoolique de rose de naphtaline fussent faites avec des parties du spectre solaire bien limitées, à l'aide d'écrans opaques ou de fentes, avant de rien conclure quant à ce fait particulier, et d'infirmer la règle admise jusqu'ici.

On va maintenant passer en revue successivement les effets observés avec les principaux composés qui ont servi à cette étude.

Chlorures.

Le protochlorure anhydre obtenu directement avec le chlore ne présente aucun effet sensible, comme on l'a dit plus haut; mais le chlorure d'uranyle (U^2O^2Cl) en petites lamelles cristallines obtenues par évaporation dans l'eau, et les beaux cristaux de chlorure double d'uranium et de

potassium, ainsi que ceux de chlorure double d'uranium et d'ammoniaque, donnent des spectres très-nets et très-beaux. Le tableau n° I indique les positions des groupes et les largeurs des raies qu'il est facile de distinguer et de mesurer, ainsi que les longueurs d'onde des régions moyennes de chaque partie caractéristique des divers groupes, en millionièmes de millimètre.

Tableau n° I.

Groupes lumineux.	Chlorure d'uranium (U^2O^2Cl).	Microm.	Longueur d'onde.	Chlorure double d'uranium et de potassium.	Microm.	Longueur d'onde.	Chlorure double d'uranium et d'ammoniaque.	Microm.	Longueur d'onde.
1er groupe (non visible).	Aucune action sensible.			Aucune action sensible.			Aucune action sensible.		
2e groupe (très-faible lumière).		12 – 18	623,0	1re bande lumineuse.	9 – 11	635,5	Limites difficiles à préciser.		
3e groupe.		22 – 32	595,5	1re bande lumineuse.	22 – 24	604,5	1re bande lumineuse.	22,5 – 24,5	603,3
4e groupe.	Lumière continue sans apparence de raies noires............	37 – 47,5	568,5	Ligne noire.			Ligne noire.		
				1re bande lumineuse..	37 – 39	574,5	1re bande lumineuse.	37,5 – 39,5	574,0
				1re bande obscure (milieu).............	40	571,0	1re bande obscure (milieu)............	40,5	570,5
				2e bande lumineuse..	41 – 42,5		2e bande lumineuse..	41,5 – 43	
				2e bande obscure, la plus forte (milieu).	43,3	566,1	2e bande obscure (milieu)	43,8	565,5
				Commencement d'une bande lumineuse..	44		Commencement d'une bande lumineuse...	44,5	
				Trace d'une ligne noire.	47,5		Trace d'une ligne noire.	48	
				Id.	50,5		Id.	51	

							Ligne noire.		
5e groupe.	Lumière continue....	52,5 65	543,3	1re bande lumineuse.	53 55	550,0	1re bande lumineuse.	53,5 55,5	549,5
				1re bande obsc. (mil.).	56	547,0	1re bande obscure (milieu)............	56,5	546,0
				2e bande lumineuse..	57 58,5		2e bande lumineuse..	57,5 59,5	
				2e bande obscure, la plus forte (milieu).	59,5	541,7	2e bande obscure.....	60,3	540,2
				Commencement d'une bande lumineuse...	60,5		Commencement d'une bande lumineuse...	61,0	
				Trace d'une ligne noire.	63,5		Trace d'une ligne noire.	64	
				Id.	66,5		Id.	67,5	
6e groupe.	Lumière continue....	71 84	517,6	Ligne noire.			Ligne noire.		
				1re bande lumineuse.	70 72,5	525,2	1re bande lumineuse.	71 73	524,5
				1re bande obsc. (mil.)	73,3	523,0	1re bande obscure...	73,8	522,0
				2e bande lumineuse..	74 76,5		2e bande lumineuse..	74,5 77	
				2e bande obscure....	77,3	518,0	2e bande obscure....	78,0	517,0
				Commencement d'une bande lumineuse...	78		Commencement d'une bande lumineuse...	79	
				Trace d'une raie noire.	81,5		Trace d'une ligne noire.	82,5	
				Id.	85		Id.	86,5	
				Trace très-faible.....	88		"	"	
7e groupe (très-faible lumière).		91 101	498,0	1re bande lumineuse très-faible.........	89 92	503	1re bande lumineuse très-faible..	89 92	503

Pour observer les effets que présente le chlorure d'uranyle (U^2O^2Cl), il faut employer le deuxième mode d'observation, car la durée de persistance de la phosphorescence est très-faible et à peine s'il y a émission lumineuse avec la plus grande vitesse de la roue du phosphoroscope; la lumière violette, au contraire, permet d'observer nettement le spectre de la lumière émise. Celui-ci se compose d'espaces lumineux dans toute leur étendue, séparés par des intervalles obscurs. Le côté le moins réfrangible de chaque groupe lumineux est assez nettement terminé, tandis que le côté le plus réfrangible l'est moins et décroît d'intensité sur une certaine étendue. C'est le contraire de ce qui se présente avec beaucoup d'autres corps, comme l'acétate, les phosphates, etc. Mais ici cette action semble se rapprocher de celle du carbonate double, dont les parties caractéristiques des spectres seront indiquées dans le tableau n° IV.

Le chlorure double de potassium et d'uranium en gros cristaux donne un très-beau spectre; on peut l'observer à volonté dans le phosphoroscope ou avec la lumière violette. Les 3e, 4e, 5e et 6e groupes sont très-brillants et chacun d'eux présente trois parties lumineuses dont la première est la plus vive, séparées par deux bandes obscures, la seconde étant la plus forte; enfin, dans chaque groupe, la troisième partie lumineuse, dont l'intensité est faible, présente des lignes noires qui, vers le milieu, se réunissent en bandes, et une ligne noire qui termine cet espace et se trouve tangente à la première bande brillante du groupe suivant plus réfrangible; les bords de ces lignes ont des limites mal arrêtées.

Dans le deuxième groupe, la première ligne brillante a seule des limites bien distinctes; le premier groupe et le septième sont à peine visibles; quant à la position qui devrait correspondre au premier groupe des autres sels, je

n'ai rien vu de net ; j'ai supposé que celui qui est visible à partir de la dixième division était le deuxième groupe, par analogie avec ce qui se passe avec d'autres composés d'urane.

Les chlorures doubles à base de potasse et d'ammoniaque offrent la même constitution lumineuse. Cependant les lignes ou bandes obscures ne paraissent pas identiquement aux mêmes places ; leurs positions semblent un peu plus éloignées dans le spectre avec le double chlorure d'ammoniaque qu'avec celui de potassium, et cela environ d'une demi-division du micromètre ; mais, comme cet effet résulte de la comparaison de deux sels, dont le premier, le double sel de potassium, est beaucoup plus brillant, la différence de position est difficile à préciser. Dans les deux cas, ces groupes paraissent correspondre à ceux du chlorure simple qui n'ont pas de lignes noires. Ainsi la nature du corps uni à l'oxyde d'uranium imprime son caractère spécial au spectre de phosphorescence ; mais, en même temps, dans les sels doubles, la position des lignes est peu ou point modifiée par la nature de la seconde substance combinée avec le sel d'uranium.

Fluorure.

Le fluorure double de potassium et d'uranium donne, soit dans le phosphoroscope, soit dans la lumière violette, un spectre dont le premier et le septième groupe sont à peine visibles ; le deuxième se distingue assez bien, le troisième est moyennement lumineux ; mais les 4e, 5e et 6e sont très-intenses. Ces trois derniers groupes donnent chacun un espace lumineux dont la largeur occupe trois divisions et demie ou quatre divisions du micromètre et qui s'arrête assez vite du côté le plus réfrangible ; mais, du côté le moins réfrangible, une trace de lumière se prolonge de

plusieurs divisions du micromètre, avec indication de quelques raies noires mal définies, parmi lesquelles on en distingue deux, dont l'une limite la partie lumineuse vive. Dans les groupes 2 et 3, cet effet n'est pas aussi distinct. Ainsi, en opérant avec cette substance, chaque groupe donne une bande lumineuse à bords un peu dégradés, puis deux raies noires moins réfrangibles, ce qui est l'inverse de ce que l'on observe avec les chlorures doubles, où l'on a une large bande lumineuse et trois fortes raies noires plus réfrangibles, suivies d'autres raies noires situées plus loin. On trouvera la position de ces bandes sur le tableau n° IV, page 566.

Sulfates.

Non-seulement le sulfate d'urane en cristaux ou en masses cristallines donne une émission lumineuse dans le phosphoroscope comme dans la lumière violette, mais on peut préparer des sulfates doubles d'urane et de potasse, d'urane et d'ammoniaque, d'urane et de soude qui sont également actifs. Ces sels donnent des petits cristaux brillants qui, à l'état de lamelles, sont vivement phosphorescents; ils ont un aspect plus verdâtre que les chlorures et émettent aussi avec plus d'intensité de la lumière de cette nuance. Les spectres de ces sels ont à peu près même apparence, surtout ceux des trois sels doubles, et l'on peut distinguer les sept groupes lumineux de B à F; le premier et le septième sont difficiles à voir, si ce n'est avec une forte intensité lumineuse active; le deuxième est bien apparent, le troisième l'est également, quoique n'étant pas très-intense, et les 4e, 5e et 6e groupes sont très-lumineux.

Le tableau n° II donne la position des groupes pour ces différents sulfates. Les groupes donnés par les sulfates doubles sont terminés assez nettement, avec diminution

d'intensité lumineuse rapide du côté le plus réfrangible comme avec le fluorure double; du côté le moins réfrangible, la lumière décroît plus lentement dans chaque groupe. Avec le sulfate simple, la diminution d'intensité est graduelle de chaque côté des groupes lumineux, et à peu près la même; les limites sont alors très-difficiles à saisir.

GROUPES LUMINEUX.	SULFATE D'URANE.			SULFATE DOUBLE DE SOUDE ET [illegible]	
		Micromèt.	Longueur d'onde.		Micromèt.
1er groupe. Très-faible	Limites approchées.	— 1 + 3	662,0	Limites approchées.	— 1 + 3
2e groupe.	Limites mal définies.	10 Maximum au milieu. 17	〃 626,2 〃	Lumière décroissante Espace très-lumineux	〃 11 15
3e groupe.	Limites mal définies.	22 Maximum au milieu. 32	〃 595,5 〃	Lumière décroissante Espace très-lumineux	〃 25 29
4e groupe.	Limites mal définies.	35 Maximum au milieu. 49	〃 569,0 〃	Lumière décroissante Espace très-lumineux	35 41 45
5e groupe.	Limites mal définies.	52 Maximum au milieu. 67	〃 541,8 〃	Lumière décroissante Espace très-lumineux	50 58 62
6e groupe.	Limites mal définies.	71 Maximum au milieu. 85	〃 517,0 〃	Lumière décroissante Espace très-lumineux	68 77 81
7e groupe. Faible.	Bande lumineuse étendue et faible.	91 Maximum au milieu. 107	〃 494,5 〃	Lumière faible.....	87 Bande obscure au milieu. 104

OUBLE DE POTASSE ET D'URANE.			SULFATE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET D'URANE.		
	Micromèt.	Longueur d'onde.		Micromèt.	Longueur d'onde.
ochées.....	1,5 5,5	654,3	Limites approchées.....	1 5	656,2
roissante...	13	″	Lumière décroissante...	″	″
....	18	615,5	Ligne noire...........	17,5	616,8
espace brill.	19	″	Limite de l'espace brill.	18,5	″
croissant....	23	″	Lumière décroissante...	23	″
....	32	586,0	Ligne noire...........	31,5	587,0
'espace brill.	33	″	Limite de l'espace brill.	32,5	″
croissante...	37	″	Lumière décroissante...	37	″
....	47	560,0	Ligne noire...........	46,5	561,2
'espace brill.	48	″	Limite de l'espace brill.	47,5	″
écroissante...	53	″	Lumière décroissante...	54,	″
e...........	64	535,5	Ligne noire...........	63,5	536,0
l'espace brill.	65	″	Limite de l'espace brill.	64,5	″
écroissante...	70	″	Lumière décroissante...	69	″
e...........	82	512,5	Ligne noire...........	81,5	513,3
l'espace brill.	83	″	Limite de l'espace brill.	82,5	″
nineuse faible ue..........	91 101	″	Bande lumineuse faible et étendue..........	94 104	″

Le sulfate double de potasse et d'urane donne le spectre le plus net. On distingue aisément, comme avec le fluorure double de potassium et d'uranium, une partie plus lumineuse dans la portion la plus réfrangible de chaque groupe que dans le reste du même groupe, et la limite la plus réfrangible est facile à indiquer; près de cette limite, dans cette bande très-lumineuse, se trouve une ligne ou bande obscure, à bords mal définis, séparée de cette précédente limite par un espace dont la largeur est à peu près égale à celle d'une division du micromètre. Du côté le moins réfrangible, la lumière va en décroissant graduellement d'intensité et semble indiquer l'existence de bandes obscures, mais que je n'ai pu distinguer nettement.

Le sulfate double d'ammoniaque et d'urane donne une image presque semblable à celle du sulfate double de potasse et d'urane, si ce n'est que la raie noire près de la limite de la bande la plus lumineuse de chaque groupe est moins nette : on la distingue seulement par un décroissement d'intensité lumineuse ; en outre, les limites sont à peu près les mêmes qu'avec le sel précédent, si ce n'est que toutes les lignes semblent être un peu moins réfractées que celles du sel de potasse, et cela d'une demi-division du micromètre.

Ainsi, tandis que le chlorure double d'ammoniaque donne par phosphorescence un spectre dont les mêmes bandes sont un peu plus réfractées que celles du double chlorure de potassium, le sulfate double d'ammoniaque présente un effet contraire et donne une déviation un peu moindre.

Le sulfate double de soude et d'urane offre une image à bandes plus diffuses que les précédentes; dans chaque groupe, une largeur équivalant à quatre divisions du micromètre est plus lumineuse que le reste, et va en décroissant d'intensité assez rapidement du côté le plus réfrangible et moins du côté le moins réfrangible, de façon à se prolonger jusque près du groupe lumineux qui pré-

cède. On ne voit pas distinctement de lignes noires, et l'on constate seulement une diminution d'intensité lumineuse près de la partie la plus brillante de chaque bande et semblant indiquer la place d'une raie noire; dans le septième groupe, entre les divisions du micromètre 95 et 97, il y a l'apparence d'une bande obscure. Il faut dire aussi que le sel double de soude et d'urane ne donne pas de cristaux nets, mais une agglomération de petits grains en partie translucides.

Quant au sulfate simple, il conduit à des groupes lumineux sans apparence de lignes noires, et qui sont beaucoup plus fondus sur les bords que les images des autres sulfates. On distingue très-difficilement les milieux des groupes lumineux où l'intensité paraît la plus forte, ainsi que les milieux des espaces obscurs qui les séparent. Le décroissement semble être le même des deux côtés de chaque groupe.

On doit remarquer que, bien que la figure des spectres précédents soit différente, cependant les positions des maxima lumineux sont à peu près les mêmes avec ces divers corps. Les longueurs d'onde, pour ces maxima, avec le sulfate d'urane et celui de soude et d'urane, diffèrent peu; avec les deux autres sels, la disposition des groupes n'est pas tout à fait la même; mais, en prenant les limites extrêmes des espaces lumineux et en comparant les longueurs d'onde des régions moyennes, on est alors conduit à peu près au même résultat.

Dans la préparation de ces différents sulfates, il se produit quelquefois accidentellement, comme on l'a vu plus haut, page 546, un sous-sulfate ammoniacal d'urane, donnant à l'analyse spectrale une image lumineuse continue sans apparence de bandes obscures.

Phosphates.

On prépare aisément le phosphate d'urane sous forme pulvérulente; appliqué contre une lame de mica, il donne une faible lumière dans le phosphoroscope, et il faut tourner très-vite la roue de cet appareil pour que la lueur augmente de vivacité. Dans la lumière violette, le phosphate devient bien lumineux, et il est facile d'analyser le spectre de la lumière émise.

Le phosphate double d'urane et de chaux a une phosphorescence de plus longue durée et plus vive que le précédent, et peut être étudié avec une égale facilité au moyen du phosphoroscope, ainsi que par la lumière violette. Les images prismatiques des deux composés paraissent être à peu près semblables, et l'image avec le phosphate simple n'a pas été assez forte pour que l'on puisse assurer qu'il y ait une différence bien notable entre les positions des parties semblables des mêmes groupes lumineux.

Avec le phosphate double, on voit les sept groupes, le premier et le septième étant faibles; il y a en outre un prolongement de lumière au delà de F et qui est manifeste dans le phosphoroscope. Chaque groupe se compose d'une assez large bande lumineuse dont deux côtés vont en décroissant d'intensité et ne sont pas nettement terminés. Chaque bande est partagée à peu près au milieu par une ligne noire, ou plutôt par une bande obscure, résultant peut-être de la réunion de plusieurs lignes noires presque de la largeur d'une division du micromètre, et à bords mal définis; dans la septième bande ou septième groupe lumineux, cette ligne est à peine visible.

Le tableau n° IV donne les positions de ces bandes et de ces raies. Les résultats obtenus avec le phosphate simple n'y sont pas indiqués; car les positions des deux ou trois bandes les plus vives n'ont pas paru différer notablement des pré-

cédentes, et les autres n'ont pas été assez lumineuses pour conduire à des mesures bien précises.

En faisant fondre un mélange d'acide phosphorique et d'oxyde hydraté d'uranium, on a une masse verte qui paraît être un mélange de divers phosphates ; en éclairant une lame mince de cette substance avec la lumière violette, on a trois faibles bandes qui paraissent correspondre à trois des bandes précédentes.

Oxalates.

L'oxalate d'urane se dépose en petites masses qui, dans le fond des capsules où on le prépare, forme de petites lames translucides que l'on peut facilement éclairer et voir par transparence. Dans le phosphoroscope, avec une vitesse de trois cents tours de la roue par seconde, on a une émission de lumière assez faible; il faudrait donc pouvoir faire tourner plus rapidement l'appareil pour que l'intensité de la lumière émise fût suffisante. Avec la lumière violette on illumine aisément ces fragments, et l'on peut étudier alors la composition de la lumière de phosphorescence. L'image est analogue à celle donnée par le fluorure double d'uranium et de potassium; le premier groupe est indistinct; le septième est formé par une traînée lumineuse faible; mais chacun des cinq autres groupes se compose d'une bande lumineuse assez vive occupant deux divisions du micromètre, dont le bord le plus réfrangible est assez bien arrêté, mais dont le bord le moins réfrangible diminue rapidement d'intensité et joint une partie lumineuse qui se prolonge un peu du côté du rouge; il n'y a pas de lignes noires bien manifestes.

L'oxalate double d'urane et d'ammoniaque donne un spectre tout à fait analogue, mais rejeté du côté du rouge d'une quantité égale à deux divisions du micromètre. Dans

ce cas, l'influence de l'ammoniaque se fait sentir bien plus énergiquement que dans les sulfates et les chlorures, où la position des groupes lumineux est fort peu changée, quoique en sens différent dans ces deux derniers cas, puisque, avec le double chlorure ammoniacal, la réfraction est augmentée très-faiblement et qu'elle est diminuée avec le sulfate double des mêmes bases [1].

Le tableau n° III donne la position des parties principales de ces spectres, ainsi que de celui de l'azotate, dont on parlera plus loin :

---

[1] Depuis la lecture de ce Mémoire, M. Henry Morton (*Chemical News*, vol. XXVI, p. 201, n° 674; London, october 1872) a publié les résultats d'expériences d'après lesquelles des dissolutions de certains sels d'urane, et notamment d'oxalate, éclaires par la lumière violette, donnent des spectres de phosphorescence dont les bandes, par rapport à celles données par les sels solides, sont toutes déplacées d'un même côté. Il se produit donc, lors de la dissolution de ces sels, le même effet que celui qui a lieu lors de la formation des doubles sels, et ainsi qu'on vient de le voir ci-dessus, principalement avec l'oxalate d'ammoniaque.

M. Morton cite un carbure d'hydrogène, l'anthracène impur, renfermant suivant lui du chrysogène, comme donnant lieu à ce phénomène, quand on le dissout dans la benzine ou l'alcool. M. Hagenbach (*Annales de Poggendorff*, t. CXLVI, p. 375, n° 7; 1872) a également observé des effets de déplacement de ce genre.

GROUPES LUMINEUX.	OXALATE D'URANE.			OXALATE DOUBLE D'URANE ET D'AMMONIAQUE.			AZOTATE D'URANE.		
		Microm.	Longueur d'onde.		Microm.	Longueur d'onde.		Microm.	Longueur d'onde.
1er groupe. Faible.	Aucun effet sensible.			Aucun effet sensible.			Lumière très-faible. Limites approchées.	2 5,0	654,4
2e groupe.	" Espace lumineux...	" 15 17	620,5	" Lumière faible..... Limites indécises...	" " "	"	Lumière décroissante Partie la plus lumin. Lumière décroissante	15 19	618,0
3e groupe.	Lumière décroissante Espace très-lumineux	27 29,5 31,5	" 589,0	Lumière décroissante Espace très-lumineux	" 28 30	" 591,5	Lumière décroissante Partie la plus lumin. Lumière décroissante	30 34	586,0
4e groupe.	Lumière décroissante Espace très-lumineux	42 45,5 47,5	" 561,2	Lumière décroissante Espace très-lumineux	41 43 45	" 565,0	Lumière décroissante Partie la plus lumin. Lumière décroissante	46 51	558,3
5e groupe.	Lumière décroissante Espace très-lumineux	57 62,5 64,5	" 536,0	Lumière décroissante Espace très-lumineux	58 60 62	" 539,5	Lumière décroissante Partie la plus lumin. Lumière décroissante	63 69	532,5
6e groupe.	Lumière décroissante Espace très-lumineux	77 81,5 83,5	" 511,7	Lumière décroissante Espace très-lumineux	75 78 80	" 516,0	Lumière décroissante Partie la plus lumin. Lumière décroissante	83 89	508,0
7e groupe e.	Espace lumineux assez étendu.......	" "	"	Espace lumin. faible.	95 100	496,0	Faible lumière....	104 110	486,5

Tartrates et carbonates.

Les tartrates ne m'ont donné aucune action observable ; le tartrate simple présente bien quelque apparence lumineuse dans la lumière violette, mais il se décompose rapidement à la lumière, et tout effet cesse.

Les tartrates doubles d'urane ou émétiques d'urane ont présenté quelques bandes lumineuses, mais sans limites bien nettes, qui n'ont pas été déterminées.

Le carbonate double d'urane et d'ammoniaque, à peine visible dans le phosphoroscope, ne peut être étudié optiquement qu'au moyen de la lumière violette. Le spectre qu'il produit est analogue à ceux des oxalates et du fluorure double de potassium et d'uranium; il présente un espace assez étroit de chaque groupe qui est très-lumineux, qui se limite assez bien du côté le plus réfrangible, mais qui s'étend du côté le moins réfrangible, après avoir diminué rapidement d'intensité. Je n'ai pu distinguer avec certitude des raies noires, si ce n'est entre le sixième et le septième groupe, entre les divisions 73 et 87 du micromètre, où deux bandes obscures sont bien visibles. Le tableau n° IV indique les positions des parties principales des différents groupes très-lumineux; le premier et le second n'ont pu être observés. Je dis le premier et le second; mais, comme la position des bandes brillantes est pour ainsi dire intermédiaire entre celles de la plupart des autres matières, il serait possible que le premier espace lumineux, marqué sur le tableau comme se rapportant au troisième groupe, correspondît seulement au deuxième; cependant, en ayant égard à l'extension de la partie faiblement lumineuse de chaque groupe, la supposition faite sur le tableau est la plus probable.

Quant au carbonate double d'urane et de potasse, comme

on l'a déjà dit plus haut, il n'a donné lieu qu'à une émission lumineuse trop faible pour que l'analyse spectrale ait pu se faire.

Acétates d'urane.

L'acétate d'urane, peu visible dans le phosphoroscope avec la vitesse des appareils, est très-brillant dans les rayons violets et présente les sept groupes lumineux. On l'obtient sous forme pulvérulente et l'on en fixe une légère couche sur une lame de mica. Les groupes lumineux sont analogues aux images précédentes et sont assez bien limités du côté le plus réfrangible, mais ils vont en se prolongeant du côté le moins réfrangible sans présenter de raies obscures ; il y a toujours dans chaque groupe une bande de la largeur de quatre divisions du micromètre et qui est plus brillante que le reste.

On doit signaler ce fait, que les parties les plus brillantes correspondent aux étendues analogues du spectre de l'azotate d'urane et sont aux mêmes places. Le tableau n° IV indique les positions des bandes de l'acétate.

On prépare aisément l'acétate double d'urane et de soude, et on l'obtient sous forme de petits cristaux lumineux dans le phosphoroscope ; les groupes lumineux formés par les rayons émis sont plus réfractés que ceux donnés par l'acétate simple, comme on peut le voir dans les tableaux IV et V, où sont indiquées les positions des bandes lumineuses des deux composés. Le 2e et le 3e groupe donnent une bande obscure facilement observable, les autres n'en présentent que dans les parties les moins lumineuses et les plus réfrangibles de ces groupes.

GROUPES LUMINEUX.	FLUORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET D'URANIUM.	Micromét.	Longueur d'onde.	PHOSPHATE DOUBLE DE CHAUX ET D'URANE.		Micromét.
1er groupe. Très-faible	Bande brillante la plus lumineuse.........	0 3	660,5	Bande lumineuse.	Ligne obscure..	0 2,5 5
2e groupe. Faible.	Bande brillante la plus lumineuse.........	12 15	626,2	Bande lumineuse.	Ligne obscure..	10 14,5 19
3e groupe.	Partie lumineuse avec raies obscures. Bande brillante la plus lumineuse.........	25 28	597,0	Bande lumineuse.	Ligne obscure..	23,5 28 32,5
4e groupe.	Partie lumineuse avec raies obscures. Bande brillante la plus lumineuse.........	39,5 43	570,2	Bande lumineuse.	Ligne obscure..	37,5 42,5 47,5
5e groupe.	Partie lumineuse avec raies obscures. Bande brillante la plus lumineuse.........	55 59	545,0	Bande lumineuse.	Ligne obscure..	53 58,5 64
6e groupe.	Partie lumineuse avec raies obscures. Bande brillante la plus lumineuse.........	72 76	521,5	Bande lumineuse.	Ligne obscure..	72 77 82
7e groupe. Très-faible	Lumière faible, limites incertaines........	86 94	503,5	Bande lumineuse.....		92 102

TE DOUBLE D'AMMONIAQUE ET D'URANE.			ARSÉNIATE D'URANE.			ACÉTATE D'URANE.		
	Micromèt.	Longueur d'onde.		Micromèt.	Longueur d'onde.		Micromèt.	Longueur d'onde.
//	//	//	//	//	//	Lumière faible..	2 – 6	652,5
//	//	//	Lumière faible...	7 – 11	639,0	Lumière décroiss.	//	//
						Partie bien lumin.	15 – 19	618,0
//	//	//	//	//		Lumière décroiss.	//	//
lum. faible	22 – 26	602,0	Bords à lumière décroissante..	19 – 24	607,7	Partie bien lumin.	30 – 34	586,0
re décroiss.	35	//	//	//	//	Lumière décroiss.	//	//
bien lumin.	38 – 40	573,5	Bords à lumière décroissante..	34 – 39	577,7	Partie bien lumin.	46 – 50	559,c
re décroiss.	49	//	//	//	//	Lumière décroiss.	//	//
bien lumin.	53 – 56	549,5	Bords à lumière décroissante..	50 – 56	551,5	Partie bien lumin.	64 – 68	532,
re décroiss.	65	//	//	//	//	Lumière décroiss.	//	//
bien lumin.	70 – 73	525,0	Bords à lumière décroissante..	68 – 73	526,6	Partie bien lumin.	83 – 87	509,
			Bandes obscures entre le 6e et le 7e gr.					
ère faible...	84 – 95	504,0	Lumière faible..	87 – 91	504,5	Lumière faible..	99 – 104	49?

Tableau n° V.

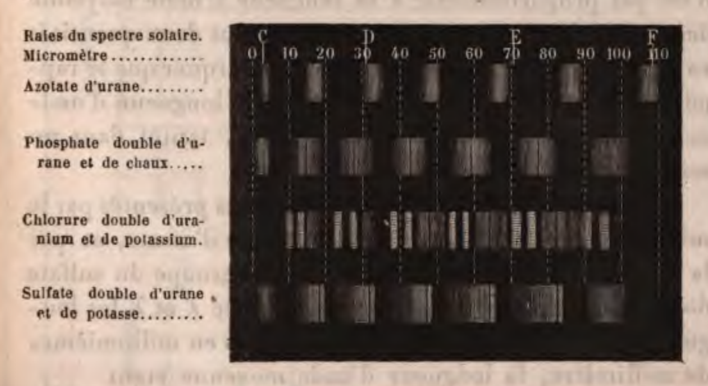
GROUPES LUMINEUX.	DOUBLE ACÉTATE D'URANE ET DE SOUDE.		
		Micromètre.	Longueur d'onde.
1er groupe. Très-faible.	"	"	"
2e groupe. Faible.	Lumière décroissante.........	15	"
	Bande obscure...............	20 / 22	601,0
	Lumière décroissante.........	27	"
3e groupe.	Faible lumière décroissante.		
	Bande obscure...............	36 / 37	571,0
	Partie la plus lumineuse......	43	"
4e groupe.	Faible lumière décroissante.		
	Partie la plus lumineuse.....	52 / 59	548,0
	Lumière avec apparence de bandes obscures.		
5e groupe.	Faible lumière décroissante.		
	Partie la plus lumineuse.....	68 / 78	523,5
	Lumière avec apparence de bandes obscures.		
6e groupe.	Faible lumière décroissante.		
	Partie la plus lumineuse......	87 / 97	501,5
	Lumière avec apparence de bandes obscures.		
7e groupe. Très-faible.	Lumière décroissante.		
	Partie la plus lumineuse.....	108 / 118	481,0

Azotate.

L'azotate d'urane donne sept groupes lumineux, dont le premier et le septième sont seuls un peu faibles. Chaque groupe se compose d'une partie lumineuse qui va de chaque côté en décroissant sur les bords, de façon que les limites ne sauraient être fixées avec certitude. On peut cependant indiquer quelles sont à peu près les limites des parties les plus brillantes de ces groupes, mais on ne voit aucune raie noire comme avec les chlorures et les sulfates. Le tableau n° III, indiqué plus haut, donne la position des bandes lumineuses.

J'ai essayé de préparer des azotates doubles d'urane et d'ammoniaque ou d'urane et de potasse sans avoir pu les obtenir. Avec le sel de potasse on a eu des cristaux un peu jaunâtres, paraissant être de l'azotate de potasse légèrement coloré par de l'azotate d'urane interposé.

La figure suivante représente les images spectrales de phosphorescence de quelques-uns des composés d'uranium et offre les principaux types que l'on rencontre dans ce genre d'expériences :



L'azotate, comme on vient de le dire, donne des bandes brillantes sans apparence de raies obscures et dont les bords

sont à teintes décroissantes; les phosphates présentent des bandes analogues, mais avec une ligne obscure centrale; les chlorures donnent une succession de bandes lumineuses et obscures, et les sulfates des espaces lumineux, avec une raie obscure dans la partie la plus lumineuse de chaque groupe.

Les résultats dont il vient d'être question montrent que dans chaque classe de sel la nature de l'acide a une action prédominante, puisqu'elle détermine la disposition des lignes obscures et brillantes de chacun des sept groupes lumineux; mais il faut examiner s'il y a quelque relation entre les longueurs d'onde des parties semblables des différents groupes dans une même substance.

En prenant la différence entre les longueurs d'onde des parties les plus lumineuses de ces groupes, ou bien d'une même bande lumineuse, ou d'une même ligne noire, on trouve que ces différences vont en diminuant à mesure que la réfraction est plus grande; il y a bien quelques écarts tenant peut-être à des erreurs d'expériences ou à la manière dont les longueurs d'onde sont évaluées approximativement; mais la marche du phénomène paraît être la même dans tous les sels essayés. En outre, cette différence n'est pas proportionnelle à la longueur d'onde moyenne des rayons lumineux, car le rapport de ces deux quantités va aussi en diminuant; mais on doit remarquer que le rapport de cette différence au carré de la longueur d'onde moyenne varie entre de faibles limites, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre.

Je citerai, comme exemples, les résultats présentés par le milieu des espaces lumineux de l'azotate d'urane, et par la ligne noire caractéristique de chaque groupe du sulfate double de potasse et d'urane : on appelle λ et λ' les longueurs d'onde de deux parties successives en millionièmes de millimètre, la longueur d'onde moyenne étant

$$\frac{\lambda+\lambda'}{2}.$$

Tableau n° VI.

GROUPES LUMINEUX.	AZOTATE D'URANE.				SULFATE DOUBLE D'URANE ET DE POTASSE.			
	LONGUEUR d'onde.	DIFFÉRENCE $\lambda-\lambda'$.	RAPPORT $\frac{\lambda-\lambda'}{\frac{1}{2}(\lambda+\lambda')}$.	RAPPORT $\frac{\lambda-\lambda'}{[\frac{1}{2}(\lambda+\lambda')]^2}$.	LONGUEUR d'onde.	DIFFÉRENCE $\lambda-\lambda'$.	RAPPORT $\frac{\lambda-\lambda'}{\frac{1}{2}(\lambda+\lambda')}$.	RAPPORT $\frac{\lambda-\lambda'}{[\frac{1}{2}(\lambda+\lambda')]^2}$.
1er groupe.......	654,4	36,4	0,0572	0,000090	654,3	38,8	0,0611	0,000096
2e »	618,0	32,0	0,0531	0,000088	615,5	29,5	0,0491	0,000082
3e »	586,0	27,7	0,0484	0,000084	586,0	26,0	0,0454	0,000079
4e »	558,3	25,8	0,0473	0,000087	560,0	24,5	0,0447	0,000082
5e »	552,5	24,5	0,0471	0,000091	535,5	23,0	0,0439	0,000084
6e »	508,0	21,5	0,0432	0,000087	512,5			
7e »	486,5							
			Moyenne.	0,000088			Moyenne.	0,000084

On voit que la différence des longueurs d'onde successives, que l'on peut désigner par d, est sensiblement proportionnelle au carré de la longueur d'onde moyenne, c'est-à-dire que la valeur de

$$\frac{d}{\left(\frac{\lambda+\lambda'}{2}\right)^2}$$

est sensiblement constante.

Si l'on fait des tableaux analogues pour les différentes substances étudiées précédemment, et que l'on désigne le rapport précédent par C, on trouve pour les valeurs moyennes de C :

Tableau n° VII.

COMPOSÉS DIVERS.	VALEUR MOYENNE de C.
Chlorure d'uranium..................... ...	0,000081
Chlorure double d'uranium et de potassium (première bande lumineuse)..	0,000083
Fluorure double d'uranium et de potassium........................	0,000081
Sulfate d'urane (milieu des bandes brillantes).	0,000085
Sulfate double d'urane et de potasse (ligne noire)................................	0,000084
Oxalate d'urane............................	0,000086
Phosphate double d'urane et de chaux......	0,000082
Azotate d'urane.....	0,000088
Arséniate d'urane..............	0,000083

Ainsi les nombres varient de 0,000080 à 0,000088 ou de $\frac{1}{10}$ de leur valeur.

On ne sait si cette relation se vérifierait entre de plus grandes limites de longueur d'onde; car la réfrangibilité des rayons émis ne varie que de C à F, c'est-à-dire à peu près de 600 à 485 millionièmes de millimètre, ce qui ne

donne pas des limites très-étendues. D'un autre côté, les valeurs du rapport précédent diffèrent assez notablement pour qu'on ne puisse les considérer comme égales entre elles.

On n'a pas trouvé jusqu'ici qu'il y ait quelques rapports entre les positions des parties brillantes ou obscures des images spectrales des différents sels et quelques-unes des propriétés chimiques de ces substances; ainsi l'on ne trouve aucune relation évidente entre ces quantités et l'équivalent de la substance ou celui de l'acide. On peut remarquer seulement que le chlorure et le fluorure donnent des bandes brillantes correspondantes dans des positions analogues, que le sulfate et le phosphate présentent des effets à peu près semblables, et que l'azotate et l'acétate, dont les équivalents diffèrent peu, offrent les mêmes images spectrales; mais, dans ces divers cas, les différences entre les longueurs d'onde, ainsi que les valeurs du rapport $\frac{d}{\lambda^2}$, ne sont pas identiques, quoique peu différentes.

Quand on éclaire les sels solides d'urane avec la lumière bleue qui a traversé un écran de nitrate ou de sulfate de cuivre ammoniacal, et qu'on examine par transmission ces substances avec un spectroscope, on trouve qu'au delà de F la lumière solaire bleue et violette est en partie absorbée, mais par places, et présente des bandes noires qui paraissent se reproduire périodiquement sur une certaine étendue de l'image spectrale. J'ai déjà appelé l'attention sur cet effet [1], car dans quelques sels, comme l'azotate d'urane, ces bandes obscures paraissent continuer, dans cette partie la plus réfrangible du spectre, la succession des bandes brillantes de phosphorescence. Avec un cristal d'azotate on en distingue nettement trois dont les intervalles vont en diminuant à mesure que la réfrangibilité aug-

(1) *La Lumière*, t. I, p. 379.

mente, commé cela a lieu pour les intervalles des parties lumineuses; avec le chlorure double d'uranium et de potassium, on voit trois groupes de deux bandes obscures d'absorption paraissant continuer la série des deux bandes brillantes de chaque groupe lumineux par émission. Il est très-remarquable que l'absorption lumineuse, dans ce cas, se reproduise périodiquement, comme l'émission par phosphorescence des rayons moins réfrangibles; le sulfate et l'arséniate donnent aussi des effets analogues.

Voici la succession de ces groupes par absorption, avec un cristal de chlorure double de potassium et d'uranium et un autre d'azotate, ainsi qu'avec l'acétate double d'urane et de soude, ces différentes substances étant vues par transparence, à l'aide de la lumière bleue et violette tamisée par l'écran bleu de nitrate de cuivre ammoniacal :

Tableau n° VIII.

	AZOTATE D'URANE.				CHLORURE DOUBLE D'URANIUM ET DE POTASSIUM.			
	GROUPES.	LONGUEUR d'onde de la partie moyenne.	DIFFÉRENCE des longueurs d'onde *d*.	RAPPORT $\frac{d}{\lambda^2}$.	GROUPES.	LONGUEUR d'onde de la partie moyenne.	DIFFÉRENCE des longueurs d'onde *d*.	RAPPORT $\frac{d}{\lambda^2}$.
SPECTRE D'ÉMISSION.	1er groupe lumineux.	654,4	36,4	0,000090	2e groupe, 1re ligne brillante	635,5	31,0	0,000081
	2e Id.	618	32,0	0,000088	3e groupe, 1re ligne brill.	604,5	30,0	0,000086
	3e Id.	586	27,7	0,000084	4e Id.	574,5	24,5	0,000078
	4e Id.	558,3	25,8	0,000087	5e Id.	550,0	24,8	0,000086
	5e Id.	532,5	24,5	0,000091	6e Id.	525,2	22,2	0,000084
	6e Id.	508	21,5	0,000087	7e Id.	503		
	7e Id.	486,5						
			16,5					
SPECTRE D'ABSORPTION.	1re bande obscure....	470	17	0,000080	1re ligne obsc. du 1er groupe de deux lignes.......	495	17	0,000072
	2e Id.	453	16	0,000081	1re ligne obs. du 2e groupe	478	16	0,000073
	3e Id.	437	″	″	Id. du 3e Id.	462	13	0,000063
	″	″	″	″	Id. du 4e Id.	449	12	0,000060
	″	″	″	″	Id. du 5e Id.	437		

Tableau IX.

ACÉTATE DOUBLE D'URANE ET DE SOUDE.

	GROUPES.	LONGUEUR D'ONDE de la partie moyenne.		DIFFÉRENCE des longueurs d'onde d	RAPPORT $\frac{\lambda^2}{d}$
SPECTRE D'ÉMISSION.	1er groupe lumineux.	"	"	"	"
	2 id.	Milieu.	601,0		
				30,0	0,000087
	3e id.	Id.	571,1		
				23,0	0,000073
	4e id.	Id.	548,0		
				24,5	0,000083
	5e id.	Id.	523,5		
				22,0	0,000084
	6e id.	Id.	501,5		
				20,5	0,000086
	7e id.	Id.	481,0		
				21,0	"
SPECTRE D'ABSORPTION.	1re bande obscure ..	Milieu.	460		
				16	0,000078
	2e id. ..	Id.	441		
				15	0,000079
	3e id. ..	Id.	429		
	4e id. ..	Id.	"	"	"
	5e id. ..	Id.	"	"	"

On voit qu'avec l'azotate la valeur du rapport de $\frac{d}{\lambda^2}$ a été peu différente, tandis qu'avec le chlorure double et l'acétate double elle a été en diminuant de plus de $\frac{1}{4}$.

Conclusions.

On voit, en résumé, que, si l'on analyse par réfraction la lumière émise par les composés d'uranium dont la phosphorescence ait une intensité suffisante, on arrive aux conclusions suivantes :

1° Les composés à base de protoxyde d'uranium étudiés

jusqu'ici (chlorure et sulfate) n'ont présenté aucun effet bien appréciable de phosphorescence. Mais si quelques combinaisons à base de sesquioxyde (U^2O^3) sont également inactives, il n'en est pas de même du plus grand nombre d'entre elles, qui donnent lieu, par action propre, à une émission lumineuse plus ou moins vive.

2° La plupart de ces substances phosphorescentes donnent une série de groupes de bandes lumineuses et obscures qui se reproduisent dans une certaine étendue du spectre lumineux, depuis la raie du spectre solaire C jusqu'au delà de F; ces groupes sont au nombre de 5, 6 ou 7, et les bandes lumineuses et obscures qui les constituent ne sont pas aux mêmes places dans le spectre avec des composés différents, mais conservent les mêmes positions quand il s'agit d'une même substance.

3° Si la succession des groupes lumineux dans l'image spectrale caractérise en général les composés d'uranium, l'acide de la combinaison détermine la disposition des bandes lumineuses et obscures de chaque groupe, laquelle peut différer beaucoup d'un composé à un autre.

4° Dans les sels doubles d'une même classe, dans les sulfates et sulfates doubles par exemple, la composition de chaque groupe reste la même, mais l'indice de réfraction des bandes lumineuses ou obscures correspondantes est différente.

Quelquefois les groupes sont rejetés un peu du côté le plus réfrangible ou du côté le moins réfrangible, selon le sel uni au composé d'uranium; ainsi, avec le chlorure double d'uranium et d'ammoniaque, les lignes ou bandes sont un peu plus réfractées que les lignes ou bandes correspondantes présentées par le chlorure double d'uranium et de potassium, tandis que le contraire a lieu quand on compare les sulfates doubles des mêmes bases. Avec l'oxalate double d'ammoniaque et d'urane, les groupes semblables à ceux que donne l'oxalate simple sont moins réfractés

qu'avec cette dernière substance, et la différence est plus grande que celle observée avec les sulfates.

5° Si l'on considère les lignes ou bandes caractéristiques de chaque groupe dans un même composé (soit le milieu d'un espace brillant, soit une ligne noire), on trouve que, depuis le premier groupe jusqu'au septième, la distance mesurée à l'aide du micromètre du spectroscope croît avec la réfrangibilité; au contraire, la différence entre les longueurs d'onde des rayons lumineux correspondants diminue. Le rapport de ces différences aux longueurs d'onde moyennes diminue également; mais le rapport de ces mêmes différences aux carrés des longueurs d'onde moyennes, change peu pour un même composé entre les réfrangibilités extrêmes, et peut être regardé comme sensiblement constant. En outre, avec les divers composés, ce dernier rapport ne varie qu'entre des limites peu éloignées l'une de l'autre.

6° Il ne paraît pas y avoir de relation simple entre les longueurs d'onde correspondant aux lignes ou bandes homologues d'un même groupe lumineux dans les différents composés et quelques-unes des propriétés chimiques de ces substances.

7° Lorsqu'on éclaire par transparence les composés solides d'uranium avec la lumière violette et ultra-violette, on observe dans la partie la plus réfrangible du spectre des groupes de bandes d'absorption qui sont différents pour chaque composé, et qui paraissent correspondre, dans cette partie de l'image prismatique, aux groupes de bandes brillantes de phosphorescence moins réfrangibles et continuer la succession de celles-ci.

Ainsi, tandis que par l'analyse spectrale on peut reconnaître la nature des éléments qui entrent dans la composition d'un gaz incandescent, on parvient au même résultat, dans certains cas, avec les solides et les liquides, au moyen des effets de phosphorescence qui sont liés à la consti-

tution moléculaire des corps, en mettant en vibration les molécules sans les séparer ni les décomposer.

Dans chaque substance simple ou composée, la position des bandes lumineuses et obscures de phosphorescence est fixe et déterminée, comme dans l'analyse spectrale par incandescence, mais il n'y a aucun rapport entre les lignes et les bandes observées dans ces deux ordres de phénomènes.

Bien que ce mode particulier d'analyse optique n'ait pas la généralité de l'analyse spectrale ordinaire, parce que tous les corps ne présentent pas des effets lumineux de phosphorescence développés au même degré et avec des caractères aussi tranchés qu'un grand nombre de combinaisons d'uranium, cependant, dans certaines circonstances, comme je l'ai déjà démontré pour les composés d'alumine, il peut donner des indications précieuses sur la nature et l'état moléculaire des corps.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXVII (4e SÉRIE).

PLANCHES.

ERRATA. — (Tome XXVII).

Page 232, *supprimer* les guillemets aux 2e, 4e, 5e, 6e, 8e et 9e colonnes du tableau.

Page 234, ligne 4, *au lieu de* glycine, *lisez* glucyne.

» 238, » 7, *au lieu de* 0^m,35545, *lisez* 0^{mm},35545.

» 239, *supprimer* les guillemets aux 2e, 3e et 4e colonnes du tableau.

Pl. I, dans le texte, *au lieu de* tube L diamètre = 0^{mm},35545 $\alpha = 90°$,
lisez $\alpha = 45°$.

Ajouter { au bas de la *Pl. I* : Échelle des temps (en secondes).
verticalement : Échelle des longueurs capillaires (en millimètres).

Pl. II, dans le texte, *au lieu de* diamètre = 0^m,35545,
lisez = 0^{mm},35545.

Page 295, ligne 10 de la note, *au lieu de* page 63, *lisez* page 350.

» 322, » 5 de la note (¹), *au lieu de* page 45, *lisez* page 334.

» 351, » 16, *au lieu de* pages 6, 7 et 11, *lisez* pages 293, 294, 299.

» 351, » 32, *au lieu de* pages 17 à 19, *lisez* pages 305 à 307.

ERRATA. — (Tome XXV, page 441).

Par suite d'une erreur de transcription, on a présenté à tort comme différentes, dans les Mémoires de M. E. Mathieu et de M. Boussinesq, les courbes figuratives des vitesses des diverses tranches fluides circulant à l'intérieur d'un tube capillaire. Dans les deux Mémoires, la courbe est une parabole du second degré, et la vitesse moyenne proportionnelle au carré du rayon du tube.

E. Duclaux.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-SEPTIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
quai des Augustins, 55.

Pl. I.

...nsion

de l'Onde capillaire, de seconde en seconde,

...avec le tube L (Diamètre = 0^m 35545)

...inclinaisons suivantes

$\alpha = 90°$

$\alpha = 67° 30'$

$\alpha = 45°$

$\alpha = 22° 30'$

$\alpha = 11° 15'$

$\alpha = 0°$

la température $\theta = 19° 5'$

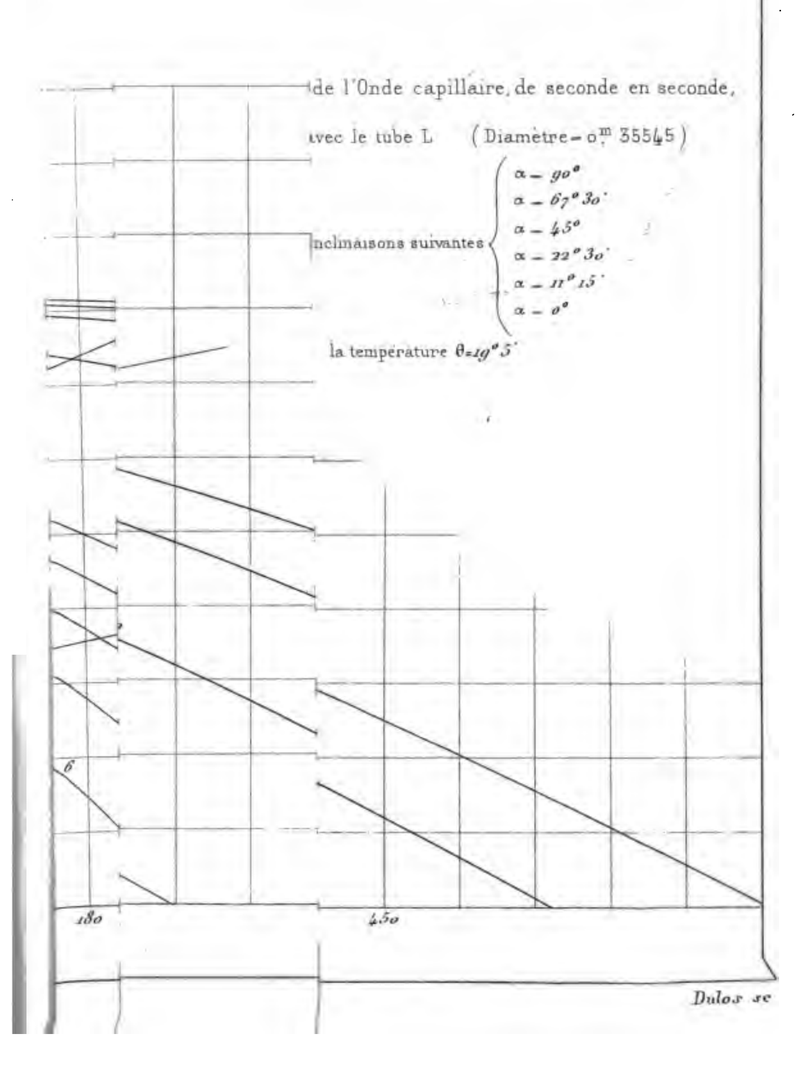
6

180

450

Dulos

Pl. I.



...ission
...de l'Onde capillaire, de seconde en seconde,
...avec le tube L (Diametre = 0,m 35545)
...nclinaisons suivantes
α = 90°
α = 67° 30'
α = 45°
α = 22° 30'
α = 11° 15'
α = 0°
la température θ=19° 5'
6
180
450
Dulos sc



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L



